



Europäisches Patentamt

(19)

European Patent Office

Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 141 920
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 84109292.7

(51) Int. Cl.4: G 03 C 5/54, C 09 B 29/00

(22) Anmeldetag: 06.08.84

(30) Priorität: 18.08.83 DE 3328774
12.10.83 DE 3337118

(71) Anmelder: AGFA-GEVAERT Aktiengesellschaft,
D-5090 Leverkusen 1 (DE)

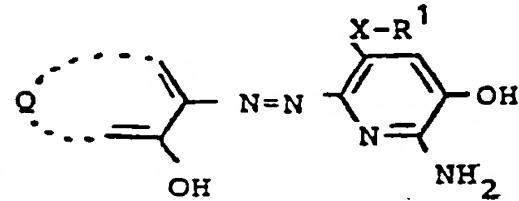
(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 22.05.85
Patentblatt 85/21

(72) Erfinder: Bergthaller, Peter, Dr., Leuchter Gemark 5a,
D-5060 Bergisch Gladbach 2 (DE)
Erfinder: Wolfrum, Gerhard, Dr., Domblick 17,
D-5090 Leverkusen 3 (DE)
Erfinder: Heidenreich, Holger, Dr.,
Andreas-Gryphius-Straße 22, D-5000 Köln 80 (DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten: BE CH DE FR GB LI

(54) Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit Farbbabspattern, die mit Metallionen chelatisierbare 6-Arylazo-2-amino-3-pyridinofarbstoffe freisetzen, und ein Farbbild mit einer bildmässigen Verteilung von Nickelkomplexen der Farbstoffe.

(57) Farbstoffe der Formel I werden bei Farbdiffusionsübertragungsverfahren bildmässig aus entsprechenden Farbabspaltern freigesetzt. Sie bilden mit Nickelionen lichteblaue Farbstoff-Metall-Komplexe mit günstigen spektralen Eigenschaften:



worin bedeuten

Q den zur Vervollständigung einer gegebenenfalls substituierten Phenyl- oder Naphthylgruppe erforderlichen Rest;

X-S-, -SO₂-, -SO₂-NR⁰- oder -SO₂-O-;

R⁰ H oder Alkyl;

R¹ einen aliphatischen, araliphatischen oder carbocyclisch oder heterocyclisch aromatischen Rest oder falls X die Gruppe -SO₂-NR⁰- bedeutet, Wasserstoff.

EP 0 141 920 A2

M 06.00.00
0141920

- 1 -

AGFA-GEVAERT
AKTIENGESELLSCHAFT
Patentabteilung

5090 Leverkusen, Bayerwerk
Hs/Kü-c

Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit Farbabspaltern, die mit Metallionen chelatisierbare 6-Arylazo-2-amino-3-pyridinolfarbstoffe freisetzen, und ein Farbbild mit einer bildmäßigen Verteilung von Nickelkomplexen der Farbstoffe

Die Erfindung betrifft ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial für die Herstellung farbiger Bilder nach dem Farbdiffusionsübertragungsverfahren, das zugeordnet zu mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht eine nicht diffundierende fargebende Verbindung enthält, aus der bei der Entwicklung ein diffusionsfähiger mit Metallionen komplexierbarer 6-Arylazo-2-amino-3-pyridinolfarbstoff freigesetzt wird.

Das Farbdiffusionsübertragungsverfahren beruht darauf, daß bei der Entwicklung in einem lichtempfindlichen Element nach Maßgabe einer vorangegangenen Belichtung eine bildmäßige Verteilung diffusionsfähiger Farbstoffe erzeugt und auf ein Bildempfangselement übertragen wird. In einigen Fällen lässt sich die Lichtechtheit der nach einem solchen Verfahren erzeugten

AG 1485-EP

Farbbilder in bekannter Weise dadurch verbessern, daß durch Metallionen komplexierbare Farbstoffe verwendet werden, z.B. Farbstoffe die durch nachträglich Behandlung mit geeigneten Metallionen stabile Farbstoff-Metall-Tridentatkomplexe bilden. Die Verbesserung der Lichtechnik von Azofarbstoffbildern, die nach dem Farbdiffusionsübertragungsverfahren oder nach einem anderen fotografischen Verfahren, etwa nach dem Silberfarbleichverfahren erhalten worden sind, durch Komplexierung mit Metallionen ist beispielsweise bekannt aus DE-B-1 116 532 oder DE-B-1 125 279.

6-Arylazo-3-pyridinol-Farbstoffe, die aus Farbabspalten freigesetzt werden können und mit Metallionen farbige Komplexe bilden, sind bekannt aus US-A-4 142 891, US-A-4 195 994 und US-A-4 142 292. Die bekannten Farbstoffe enthalten in dem Arylteil benachbart zur Azogruppe eine zur Chelatbildung befähigte Gruppe und bilden dementsprechend mit Metallionen blaugrüne oder purpurne Farbstoff-Metall-Tridentatkomplexe, die gute spektrale Eigenschaften haben sollen. Es sind auch entsprechende Monoazofarbstoffe bekannt, die in 2-Stellung des 3-Pyridinolringes eine Aminogruppe tragen. Die hieraus durch Metallisierung mit Nickel- oder Kupferionen erhaltenen Metallkomplex-Bildfarbstoffe weisen einen stumpfen Farbton auf, der mit demjenigen der bekannten blaugrünen Bildfarbstoffe, etwa der Phthalocyaninfarbstoffe oder der 4-(4-Nitrophenylazo)-1-

1106-06-0
- 3 - 0141920

naphtholfarbstoffe in keiner Weise vergleichbar ist. Der damit verbundene Qualitätsverlust macht den Vorteil der raschen Diffusion oder der höheren Lichtbeständigkeit zu-

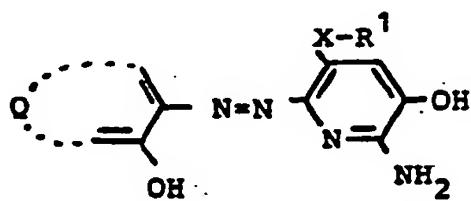
nichte und steht einer technischen Verwendung hemmend

5 im Weg.

Noch mehr gilt der Nachteil der ungünstigen Absorption für die gleichfalls in DE-A- 27 40 719 sowie in US-A- 4 147 544 und US-A- 4 165 238 genannten 2-(5-Nitro-2-pyridylazo)-1-naphthole und die in US-A- 4 204 870 und 10 US-A- 4 207 104 genannten 2-(5'-Sulfamoyl-2-pyridylazo)-4-alkoxy-1-naphthole und 2-(Benzothiazolylazo)-1-naphthole, die sich durch hohe Nebendichten im Wellenlängenbereich des blauen Lichtes als sogenannte "unechte" Blaugrünfarbstoffe erweisen.

15 Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde Farbabspalter für die Freisetzung nachmetallisierbarer Monoazofarbstoffe bereitzustellen, die sich in Form ihrer Metallkomplexe durch besonders klare blaugrüne Farbtöne sowie durch außergewöhnlich gute Lichtechnik 20 heit auszeichnen.

Es wurde gefunden, daß diese Aufgabe durch Bereitstellung von Farbabspaltern gelöst werden kann, die Monoazofarbstoffe der folgenden Formel I freisetzen.



AG 1485-EP

worin bedeuten

Q den zur Vervollständigung einer gegebenenfalls substituierten Phenyl- oder Naphthylgruppe erforderlichen Rest;

5 X $-S-$, $-SO_2-$, $-SO_2-NR^0-$ oder $-SO_2-O-$, wobei im Zweifelsfall die Sulfonylgruppe ($-SO_2-$) an den Pyridinolring gebunden ist;

R^0 Wasserstoff oder Alkyl;

10 R^1 einen aliphatischen, araliphatischen oder carbocyclisch oder heterocyclisch aromatischen Rest mit der Maßgabe daß, wenn X die Gruppe $-SO_2-O-$ bedeutet, R^1 nur Aryl sein kann, oder falls X die Gruppe $-SO_2-NR^0-$ bedeutet, auch Wasserstoff.

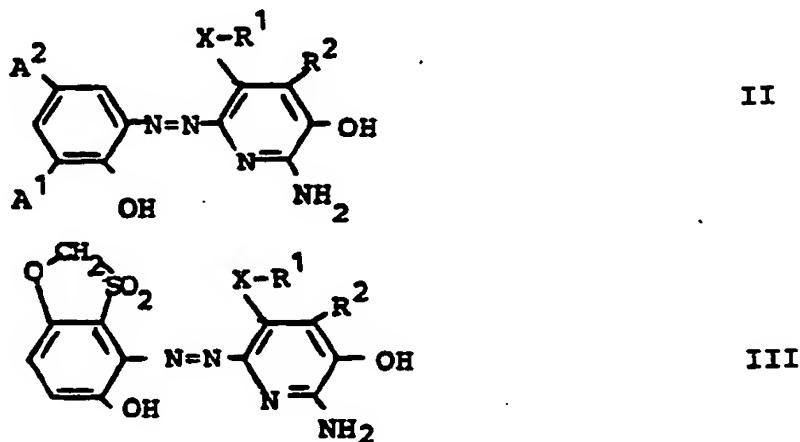
15 Ein Gegenstand der Erfindung ist ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial für die Herstellung farbiger Bilder nach dem Farbdiffusionsübertragungsverfahren, das zugeordnet zu mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht eine nicht diffundierende fargebende Verbindung (Farbabspalter) enthält, aus der unter den Bedingungen der alkalischen Entwicklung als Funktion der Entwicklung der Silberhalogenidemulsions- 20 schicht ein diffusionsfähiger durch Metallionen komplexbbarer 6-Arylazo-2-amino-3-pyridinolfarbstoff freigesetzt wird, dadurch gekennzeichnet, daß der 6-Arylazo- 25 2-amino-3-pyridinolfarbstoff der Formel I entspricht.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Farbbild, bestehend aus einer auf einem Schichtträger angeordneten bildmäßigen Verteilung eines blaugrünen

AG 1484-EP

Farbstoffes, dadurch gekennzeichnet, daß der blaugrüne Farbstoff ein Nickelkomplex eines Monoazofarbstoffes der Formel I oder eines Farbabspalters der Formel IV ist.

5 Bevorzugte Farbabspalter gemäß der vorliegenden Erfindung setzen einen Monoazofarbstoff einer der Formeln II und III frei.



worin X und R¹ die bereits angegebene Bedeutung haben,

10 R² für H, Halogen oder einen Substituenten mit Elektronenakzeptoreigenschaften steht, und A¹ und A² für Substituenten mit Elektronenakzeptoreigenschaften stehen.

15 Bevorzugt steht A¹ für einen starken Elektronenakzeptor, z.B. eine der Gruppen -NO₂, -CN oder -SO₂-R³, worin R³ -OH, eine gegebenenfalls substituierte oder gegebenenfalls cyclische Aminogruppe, Alkyl oder Aryl bedeutet, während der Elektronenakzeptorcharakter von A² bevorzugt schwächer ausgeprägt ist. Geeignete Beispiele für A² sind etwa Halogen, insbesondere Cl, -SO₂-R⁴, wobei R⁴ im wesentlichen in gleicher Weise definiert ist wie R³, ferner -CF₃ und COOH.

AG 1485-EP

Ein durch R¹ dargestellter aliphatischer Rest ist beispielsweise eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen. Ein durch R¹ dargestellter araliphatischer Rest ist beispielsweise Benzyl oder 8-Phenylethyl. Ein durch R¹ dargestellter carbocyclisch aromatischer Rest (Aryl) ist beispielsweise Phenyl. Beispiele für heterocyclisch aromatische Reste sind Pyrimidyl, Benzimidazolyl, Triazolyl. Die genannten Reste können weiter substituiert sein. Ein Phenylrest kann beispielsweise durch Amino, Acylamino, Alkoxy- oder Carboxyl substituiert sein.

Ein durch R² dargestellter Substituent mit Elektronenakzeptoreigenschaften ist beispielsweise einer der Substituenten, die bei der Definition von A¹ und A² genannt worden sind, jedoch nicht -NO₂, oder ein Phenyl- oder Thienylrest, der gegebenenfalls mit einem der genannten Substituenten substituiert ist.

Eine bei der Definition von A¹ bzw. A² erwähnten Aminogruppe kann ein- oder zweifach substituiert sein, z.B. durch Alkyl, Aralkyl, Aryl, eine heterocyclische Gruppe oder Acyl, beispielsweise Alkylsulfonyl oder Arylsulfonyl. Eine cyclische Aminogruppe ist beispielsweise eine Pyrrolidin-, Piperidin-, Perhydroazepin-, Morphin-, N'-Alkylpiperazin-, Indolin- oder Tetrahydrochinolingruppe.

Acylreste (Acylamino) leiten sich allgemein ab von aliphatischen oder aromatischen Carbon- oder Sulfonsäuren, von Carbaminsäuren oder Sulfaminsäuren oder von Kohlensäurehalbestern.

Eine durch R³ bzw. R⁴ dargestellte Acylaminogruppe enthält beispielsweise als Acylrest eine Alkylsulfonyl- oder Arylsulfonylgruppe, so daß A¹ bzw. A² eine Disulfimidgruppe beinhaltet.

5 Mit obigen Angaben ist das für die spektralen Eigenschaften verantwortliche chromophore System der aus den erfindungsgemäßen Farbabspaltern freigesetzten Monoazofarbstoffe vollständig beschrieben.

Die Farbstoffe können darüber hinaus zur Anpassung an einen speziellen Anwendungszweck weitere geeignete Substituenten enthalten. So verfügen die freigesetzten Farbstoffe, z.B. in Form einer der vorhandenen Hydroxylgruppen oder in Form einer der bereits bei R¹ bis R⁴ erwähnten Gruppen oder in Form von Substituenten, die gegebenenfalls über ein geeignetes Bindeglied an eine dieser Gruppen gebunden sind, über geeignete funktionelle Gruppen zur Einstellung eines günstigen Diffusions- und Beizverhaltens, z.B. über anionische oder anionisierbare Gruppen, wie Sulfonat-, Sulfinat-, Phenolat-, Carboxylat-, Disulfimid- oder Sulfamoylgruppen, sowie über eine funktionelle Gruppe, die aus der Aufspaltung einer Bindung an einen mit einer Ballastgruppe versehenen Trägerrest resultiert und für die Art des Trägerrestes und die Anknüpfung daran charakteristisch ist. Die zuletzt genannte funktionelle Gruppe kann identisch sein mit den zuvor genannten das Diffusions- und Beizverhalten modifizierenden Gruppen. Die erwähnte funktionelle Gruppe kann beispielsweise an einen Alkyl-,

Hetaryl- oder Arylrest gebunden sein, der seinerseits Bestandteil eines der unter R¹ bis R⁴ erwähnten Substituenten ist.

Die in DE-A- 27 40 719 beschriebenen 2-Amino-3-Pyridinol-Azofarbstoffe geben mit Nickel- oder Kupfer-II-
5 ionen grünstichig blaue bis blaue Komplexe. Erfindungsgemäß wird durch Einführung der Gruppe -X-R¹ in den 2-Amino-3-pyridinolring in der Nuance der Komplexe eine bathochrome Verschiebung bewirkt, ohne daß die Nebendichten ansteigen. Darüber zeigt es sich, daß die erhaltenen Komplexe, insbesondere die Nickelkomplexe
10 blaugrüne Bildfarbstoffe von außerordentlich hoher Lichtechnik ergeben.

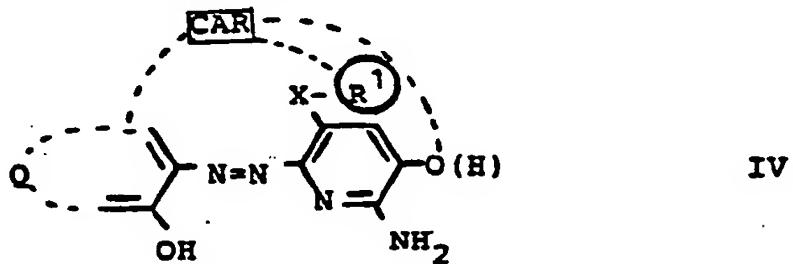
Den aus den erfindungsgemäßen Farbabspaltern freigesetzten Farbstoffen der Formeln I, bzw II und III ist eigen, daß die Absorptionsspektren der Farbstoffe gegenüber denen der Komplexe nach kürzeren Wellenlängen verschoben sind. Eine alkalilabile Blockierung der chelatbildenden Hydroxylgruppe durch Acylgruppen oder verwandte Schutzgruppen ist dazu nicht erforderlich,
20 doch führt die Acylierung zu einer weiteren Verschiebung der Absorption des Chromophors nach kürzeren Wellenlängen. Zusätzlich reduziert sie die Farbstärke, so daß die Absorption der Schicht mit dem eingelagerten Farbabspalter die Sensibilisierung der zugeordneten Silberhalogenidemulsionsschicht nicht durch einen
25 Filtereffekt stört.

AG 1485-EP

- 9 -
0141920

Die Formeln I bzw. II und III beziehen sich auf die erfindungsgemäß bei der Entwicklung freigesetzten diffusionsfähigen Farbstoffe. Diese werden freigesetzt aus entsprechenden eingelagerten nichtdiffundierenden 5 farbgebenden Verbindungen (Farbabspalter). Hierbei handelt es sich um Verbindungen, in denen ein Farbstoffrest gemäß einer der angegebenen Formeln an einen mindestens eine Ballastgruppe enthaltenden Trägerrest CAR gebunden ist, gegebenenfalls unter Zwischenschaltung 10 eines geeigneten Bindegliedes.

Die Anknüpfung des Farbstoffes der Formel I an den Trägerrest kann beispielsweise über einen der Substituenten R¹ bis R⁴ erfolgen oder über ein Sauerstoffatom, das im freigesetzten Monoazofarbstoff das 15 Sauerstoffatom einer phenolischen Hydroxylgruppe ist. Die erfindungsgemäßen Farbabspalter lassen sich dementsprechend durch die folgende Formel IV darstellen



worin

20 Q, X und R¹ die bereits angegebenen Bedeutungen haben,

AG 1485-EP

0141920

CAR einen mindestens einen Ballastrest enthaltenden
redoxaktiven Trägerrest bedeutet,

und die gestrichelten Linien mögliche Verknüpfungsstellen kennzeichnen. In den erfindungsgemäßen Farbabspaltern der Formel IV ist somit der Trägerrest gegebenenfalls über ein geeignetes Zwischenglied mit der durch Q vervollständigten Phenyl- oder Naphthylgruppe oder mit dem Sauerstoffatom der Hydroxylgruppe am Pyridinring verbunden oder als Substituent in der durch R¹ dargestellten Gruppe enthalten. In den Farbabspaltern können die in der Formel IV dargestellten Hydroxylgruppen auch in verkappter Form vorliegen, z.B. in Form einer Gruppe der Formel -O-Acyl, worin Acyl ein unter alkalischen Bedingungen hydrolysierbarer Acylrest ist.

Der durch CAR dargestellte Trägerrest weist außer einem Ballastrest mindestens eine Gruppierung auf, die als Funktion der Entwicklung einer Silberhalogenidemulsionschicht spaltbar ist, so daß der an den Trägerrest gebundene Farbstoff gegebenenfalls zusammen mit einem kleinen Bruchstück des ursprünglichen Trägerrestes von dem Ballastrest abgetrennt und somit aus der Verankerung in der Schicht gelöst werden kann. Je nach der Funktionsweise der spaltbaren Gruppierung können die Trägerreste unterschiedliche Strukturen aufweisen.

AG 1485-EP

Bei den erfindungsgemäßen Farbabspaltern kann es sich um eine Vielfalt von Verbindungstypen handeln, die sich sämtlich durch ein in seiner Bindungsfestigkeit redoxabhängiges Bindeglied auszeichnen, welches den Chromophor mit dem diffusionsfesten Trägerrest verknüpft.

In diesem Zusammenhang ist auf eine zusammenfassende Darstellung des Sachgebiets in Angew. Chem. 95 (1983), Heft 3, Seiten 165 - 184 zu verweisen, in der die wichtigsten der bekannten Systeme beschrieben sind.

Als besonders vorteilhaft erweisen sich hierbei redoxaktive Farbabspalter der Formel

BALLAST - REDOX - FARBSTOFF,

worin bedeuten

15 **BALLAST** einen Ballastrest

REDOX eine redoxaktive Gruppe, d.h. eine Gruppe die unter den Bedingungen der alkalischen Entwicklung oxidierbar oder reduzierbar ist und je nachdem, ob sie im oxidierten oder im reduzierten Zustand vorliegt, in unterschiedlichem Ausmaß einer Eliminierungsreaktion, einer nukleophilen Verdrängungsreaktion, einer Hydrolyse oder einer sonstigen Spaltungsreaktion unterliegt mit der Folge, daß 25 der Rest FARBSTOFF abgespalten wird, und

AG 1485-EP

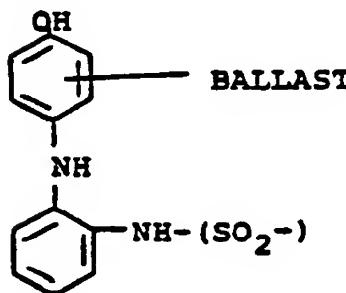
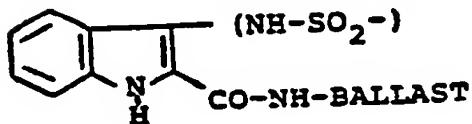
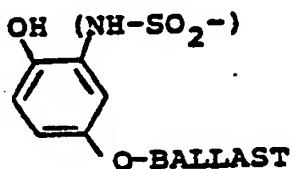
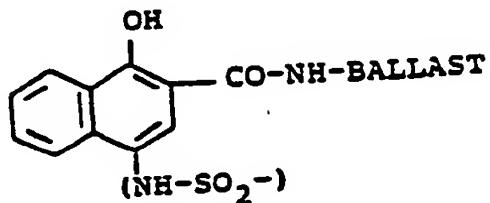
FARBSTOFF den Rest eines diffusionsfähigen Farbstoffes,
im vorliegenden Fall eines Farbstoffes gemäß
Formel I.

Als Ballastreste sind solche Reste anzusehen, die es
5 ermöglichen, die erfindungsgemäßen Farbabspalter in
den üblicherweise bei fotografischen Materialien ver-
wendeten hydrophilen Kolloiden diffusionsfest einzu-
lagern. Hierzu sind vorzugsweise organische Reste ge-
eignet, die im allgemeinen geradkettige oder verzweigte
10 aliphatische Gruppen mit im allgemeinen 8 bis 20 C-
Atomen und gegebenenfalls auch carbocyclische oder
heterocyclische gegebenenfalls aromatische Gruppen
enthalten. Mit dem übrigen Molekülteil sind diese
Reste entweder direkt oder indirekt, z.B. über eine
15 der folgenden Gruppen verbunden: -NHCO-, -NHSO₂-,
-NR-, wobei R Wasserstoff oder Alkyl bedeutet, -O-
oder -S-. Zusätzlich kann der Ballastrest auch was-
serlöslichmachende Gruppen enthalten, wie z.B. Sul-
fogruppen oder Carboxylgruppen, die auch in anioni-
20 scher Form vorliegen können. Da die Diffusionseigen-
schaften von der Molekülgröße der verwendeten Gesamt-
verbindung abhängen, genügt es in bestimmten Fällen,
z.B., wenn das verwendete Gesamt molekül groß genug ist,
als Ballastreste auch kürzerkettige Reste zu verwenden.

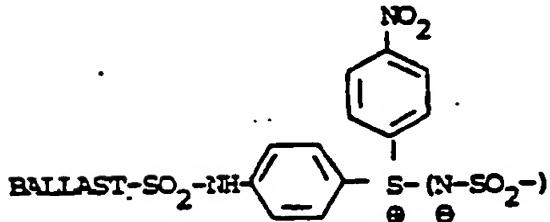
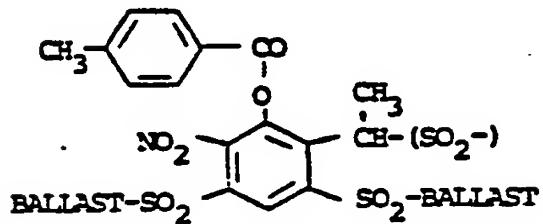
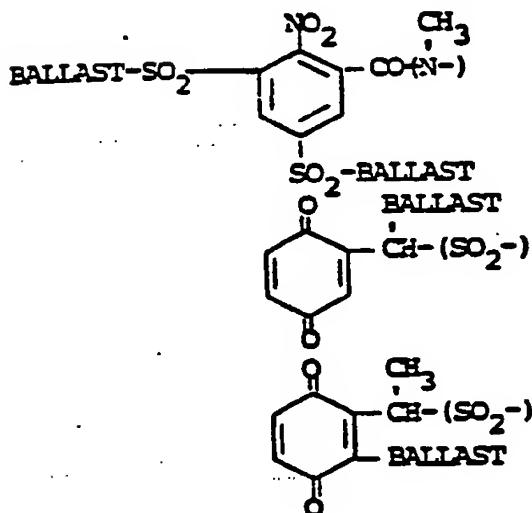
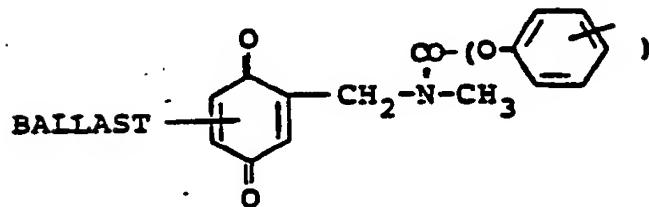
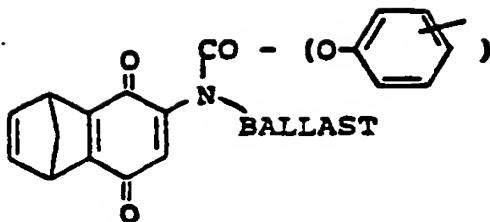
25 Redoxaktive Trägerreste der Struktur BALLAST-REDOX-
und entsprechende Farbabspalter sind in den verschie-
densten Ausführungsformen bekannt. Auf eine detail-
lierte Darstellung kann an dieser Stelle verzichtet
werden im Hinblick auf den genannten Übersichtsar-
30 tikel im Angew. Chem. 95, S. 165 - 184 (1983).

AG 1485-EP

Lediglich zur Erläuterung sind im folgenden einige Beispiele für redoxaktive Trägerreste aufgeführt, von denen nach Maßgabe einer bildmäßig stattgefundenen Oxidation oder Reduktion abgespalten wird:



0141920



AG 1485-EP

0141920

Die in Klammern eingeschlossenen Gruppen sind funktionelle Gruppen des Farbstoffrestes und werden zusammen mit diesem vom zurückbleibenden Teil des Trägerrestes abgetrennt. Bei der funktionellen Gruppe kann es sich um einen der Substituenten handeln, die bei der Erläuterung der Bedeutung der Reste R¹ bis R⁴ in der Formeln I, II und III erwähnt worden sind und die einen unmittelbaren Einfluß auf die Absorptions- und Komplexbildungseigenschaften der erfindungsgemäßen Farbstoffe ausüben können. Die funktionelle Gruppe kann andererseits aber auch von dem Chromophor des erfindungsgemäßen Farbstoffes durch ein Zwischenglied getrennt sein, indem sie sich als Substituent in einer der für R¹ bis R⁴ definierten Gruppen befindet, ohne daß hierdurch ein Einfluß auf die Absorptions- und Komplexbildungseigenschaften wirksam werden müßte. Die funktionelle Gruppe kann jedoch gegebenenfalls zusammen mit dem Zwischenglied von Bedeutung sein für das Diffusions- und Beizverhalten der erfindungsgemäßen Farbstoffe. Geeignete Zwischenglieder sind beispielsweise Alkylen- oder Arylengruppen.

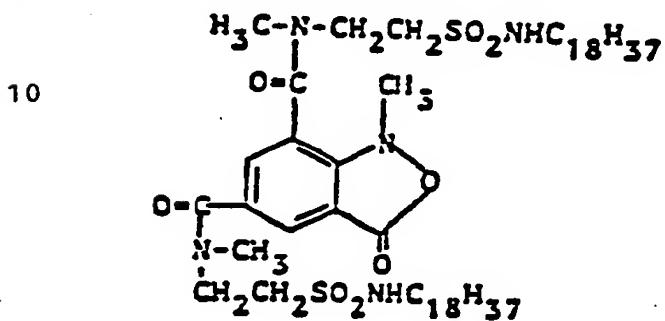
Die zuletzt erwähnten Klassen von reduzierbaren, reduktiv spaltbaren Farbabspaltern werden zweckmäßigerweise zusammen mit sogenannten Elektronendonorverbindungen (ED-Verbindungen) verwendet. Letztere wirken als Reduktionsmittel, das bei der Entwicklung des Silberhalogenids bildmäßig verbraucht wird und mit seinem nicht verbrauchten Anteil seinerseits den zugeordneten Farbabspalter reduziert und dadurch die Abspalte-

AG 1485-EP

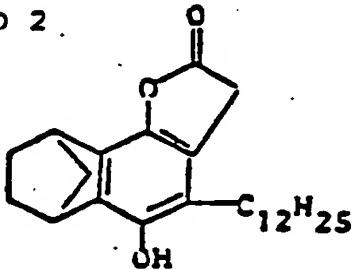
tung des Farbstoffes bewirkt. Geeignete ED-Verbindungen sind beispielsweise nicht oder nur wenig diffundierende Derivate des Hydrochinons, des Benzisoxazolons, des p-Aminophenols oder der Ascorbinsäure (z.B. Ascorbylpalmitat), die beispielsweise in DE-A-28 09 716 beschrieben sind. Besonders günstige ED-Verbindungen sind Gegenstand von DE-A-30 06 268.

5 Beispiele geeigneter ED-Verbindungen sind im folgenden aufgeführt.

ED 1



ED 2



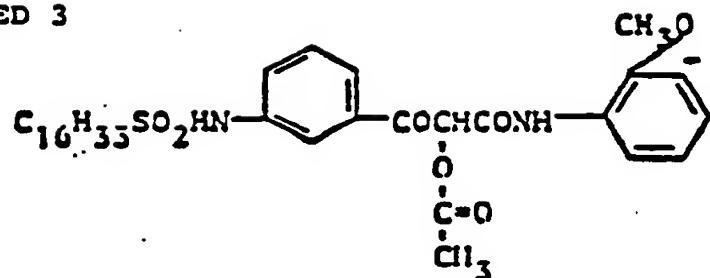
AG 1485-EP

M 06-08-1964

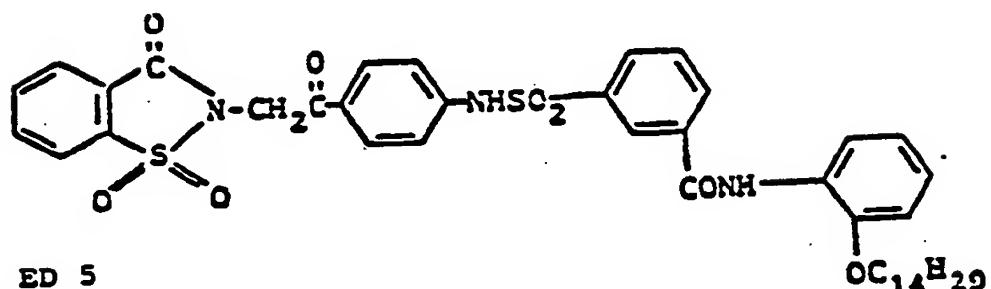
0141920

- 17 -

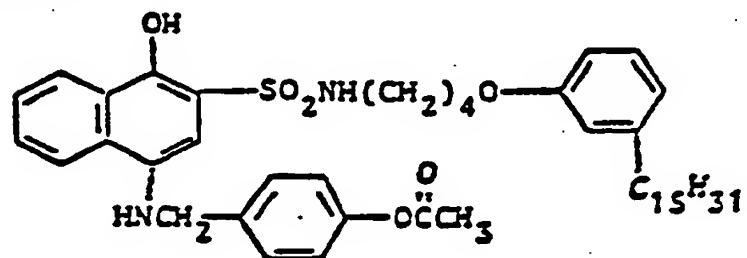
ED 3



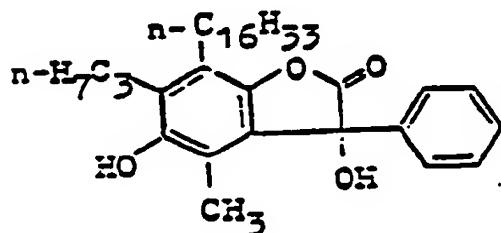
ED 4



ED 5

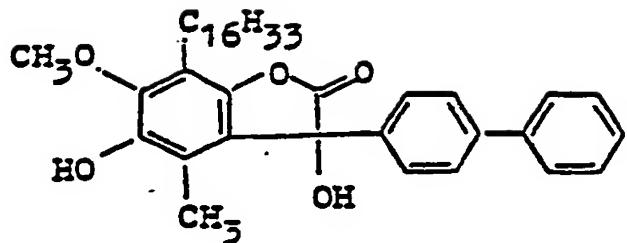


ED 6



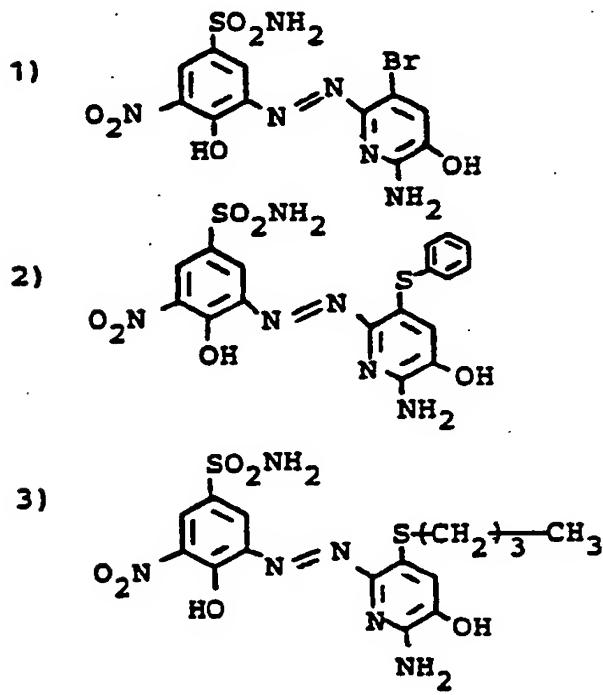
AG 1485-EP

ED 7



Zur Erläuterung der Erfindung sind in der folgenden Aufstellung Beispiele für metallisierbare Monoazofarbstoffe angegeben, die aus den erfindungsgemäßen Farbabspaltern 5 freigesetzt werden. Farbstoff 1 ist Zwischenprodukt.

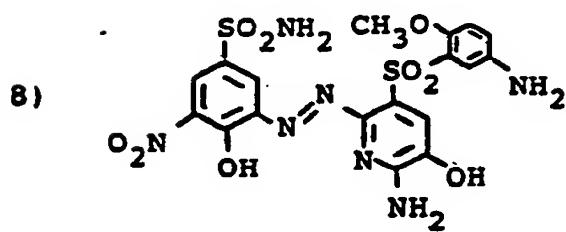
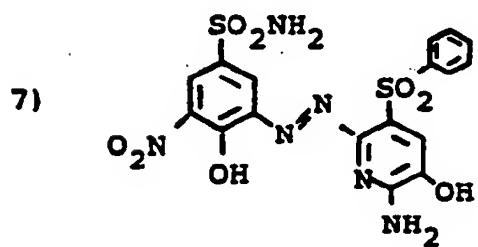
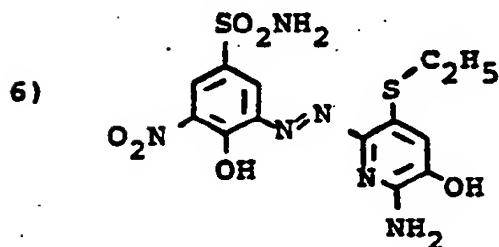
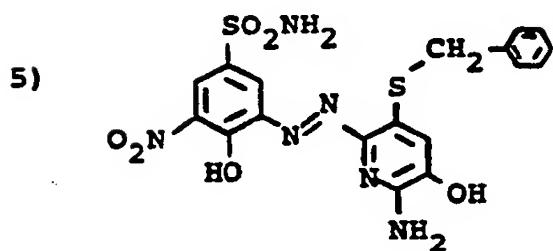
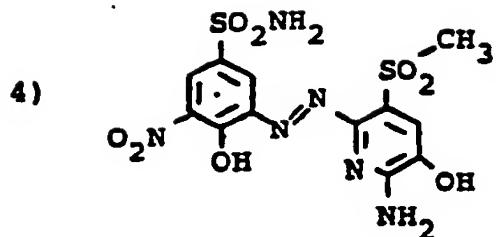
Farbstoff



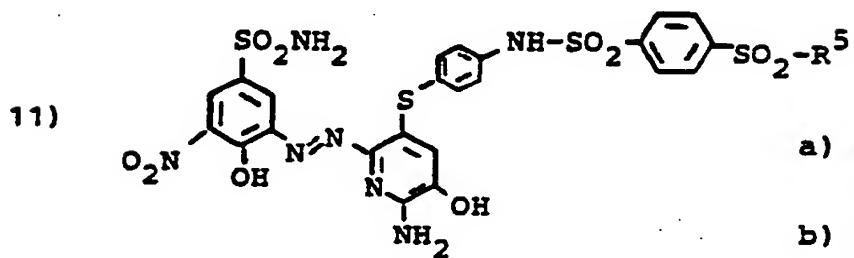
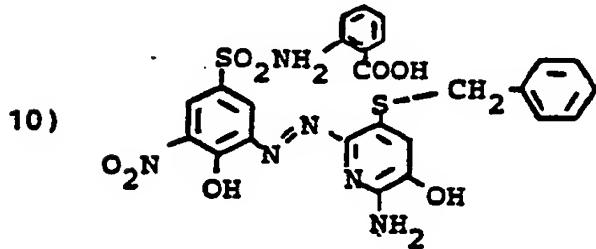
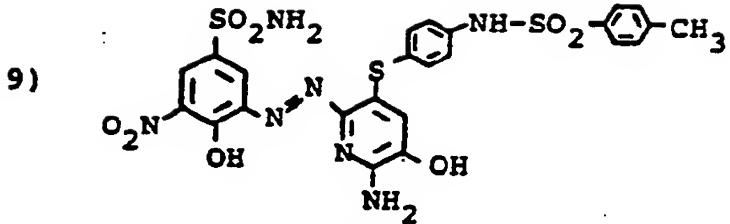
AG 1485-EP

0141920

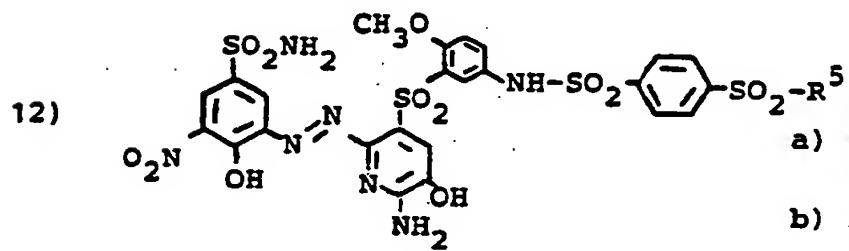
- 19 -



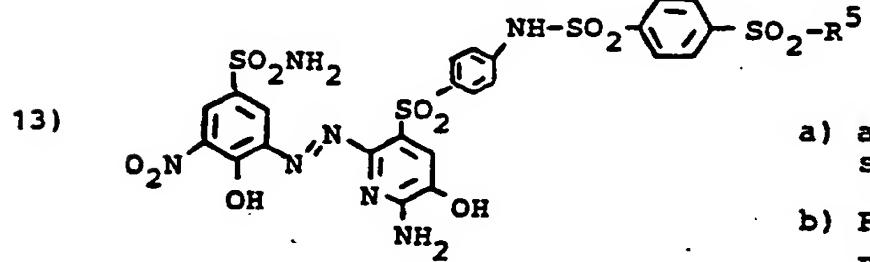
AG 1485-EP



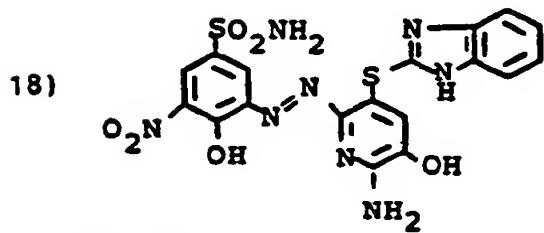
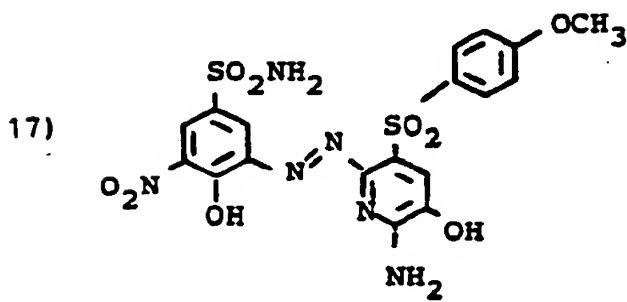
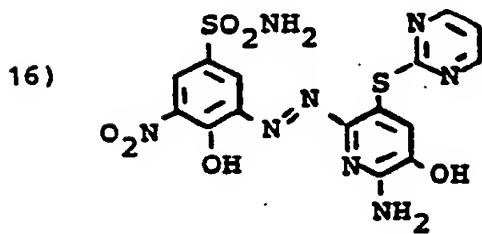
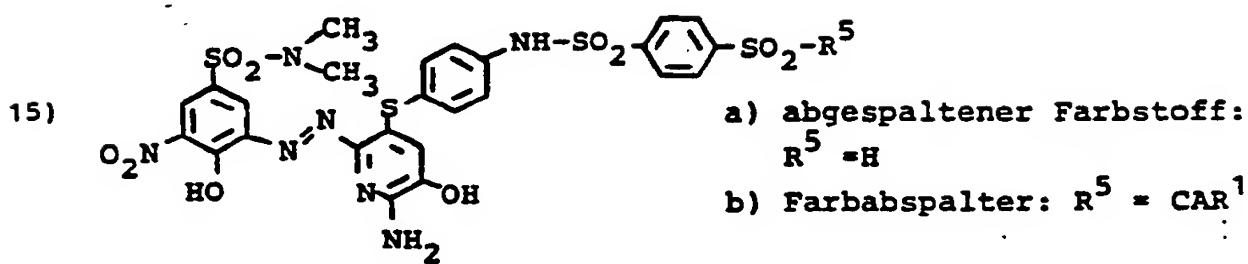
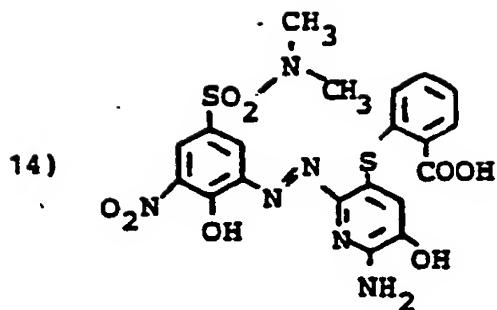
a) abgespaltener Farbstoff: $R^5 = H$
b) Farbabspalter: $R^5 = CAR^1$



a) abgespaltener Farbstoff: $R^5 = H$
b) Farbabspalter: $R^5 = CAR^1$



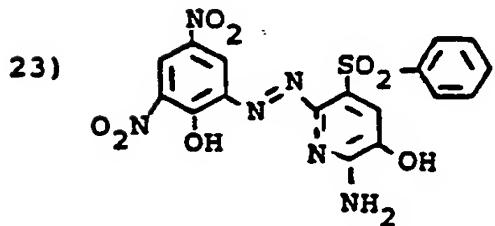
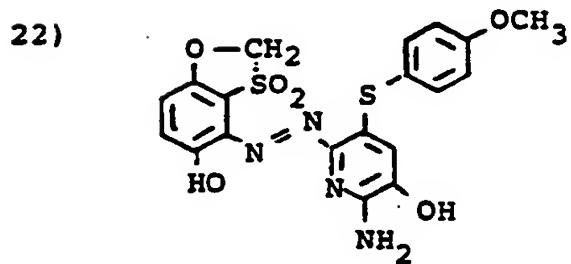
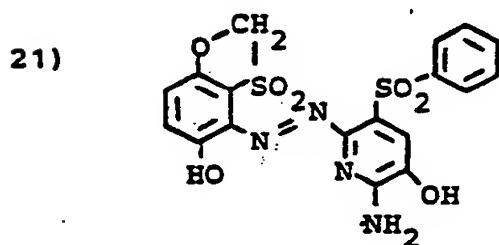
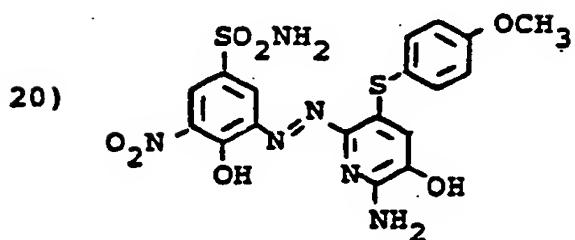
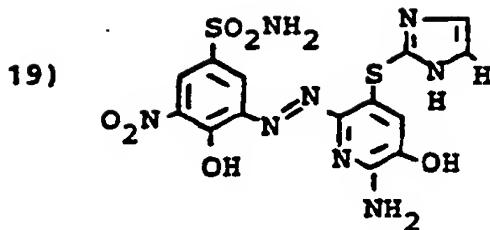
a) abgespaltener Farbstoff: $R^5 = H$
b) Farbabspalter: $R^5 = CAR^1$



AG 1485-EP

0141920

- 22 -

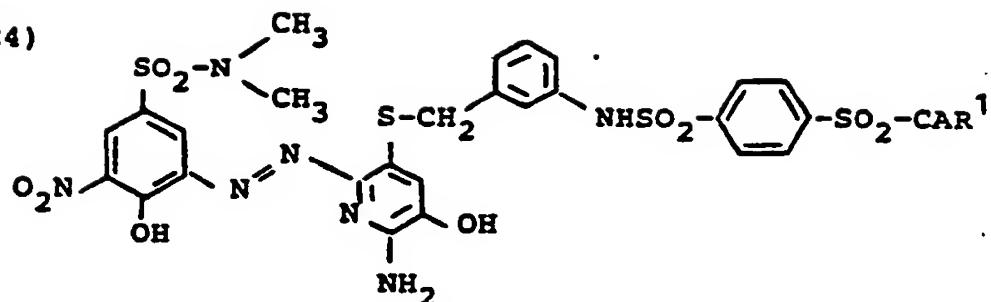


AG 1485-EP

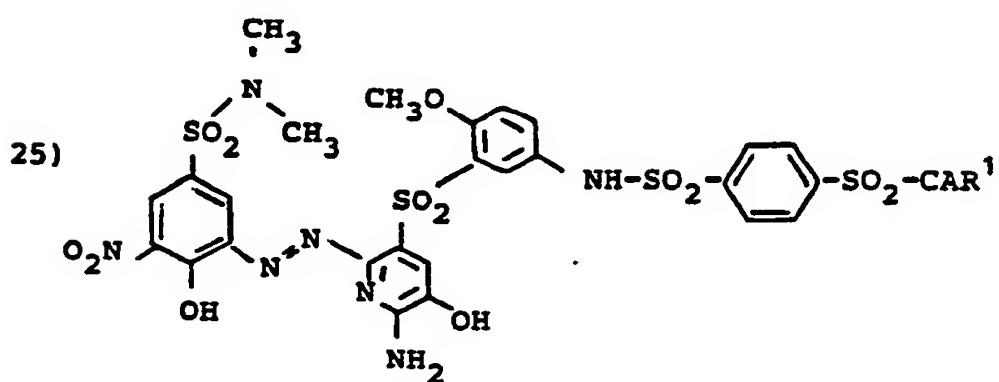
0141920

- 23 -

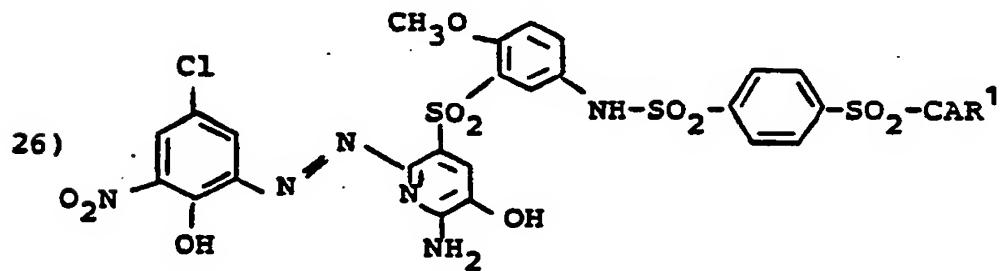
24)



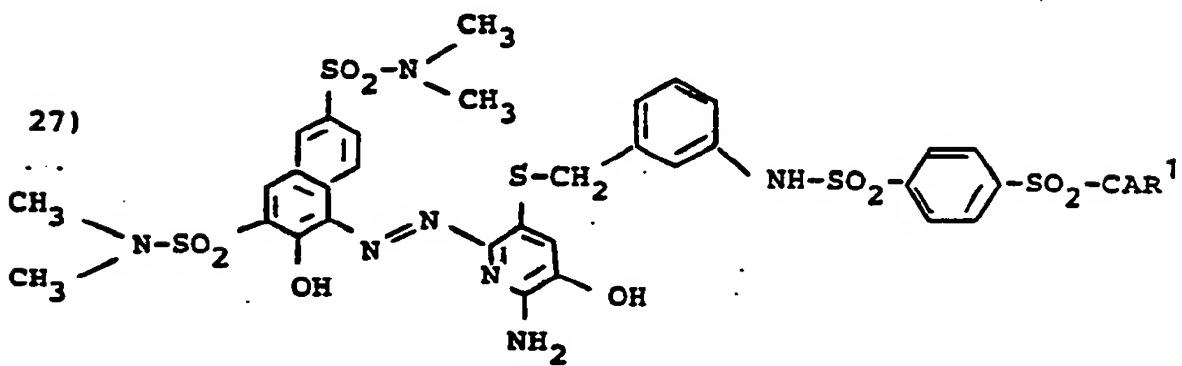
25)



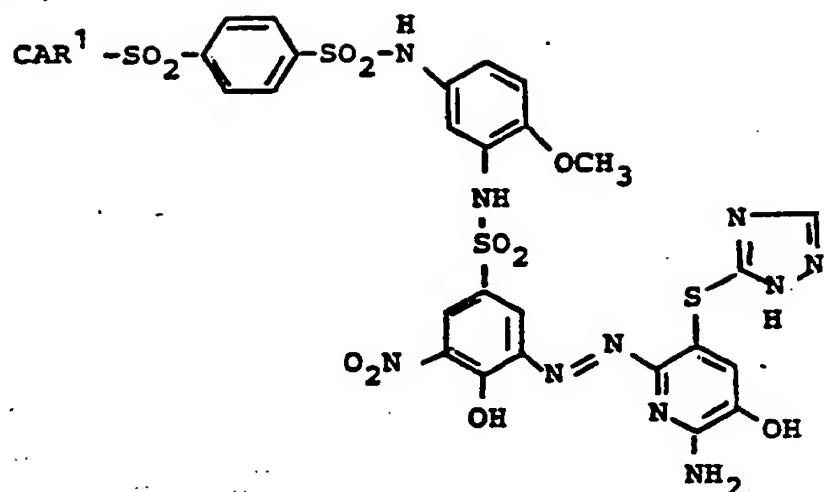
26)



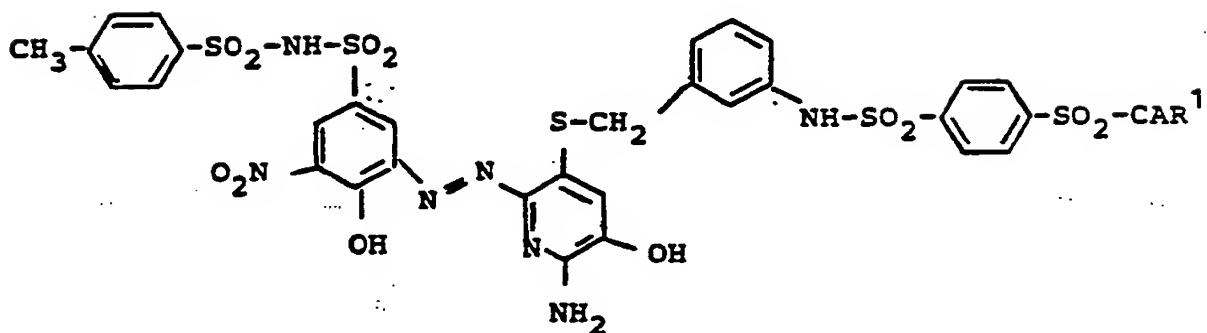
27)

AG 1485-EP

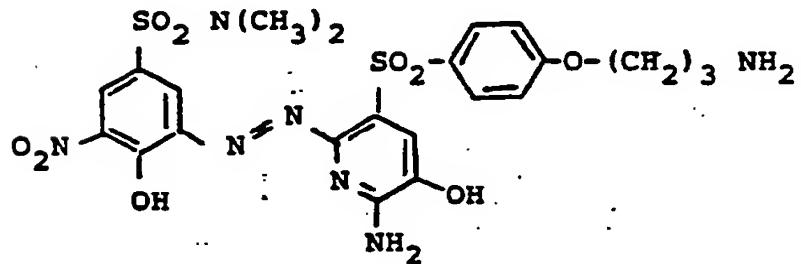
28)



29)



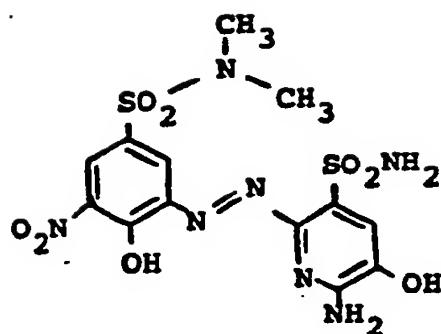
30)



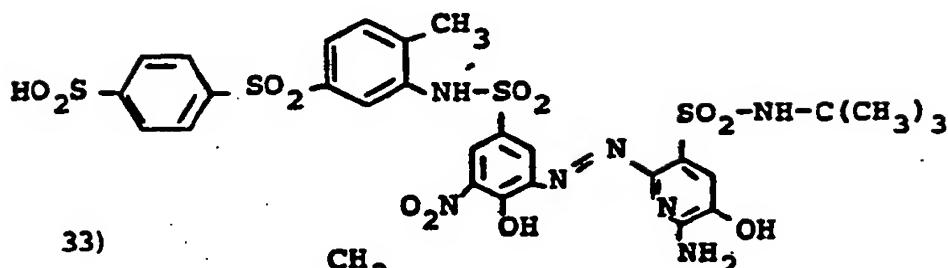
AG 1485-EP

0141920

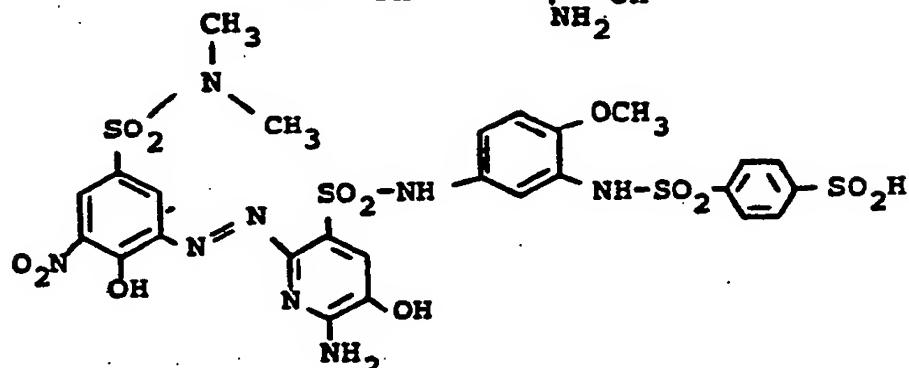
31)



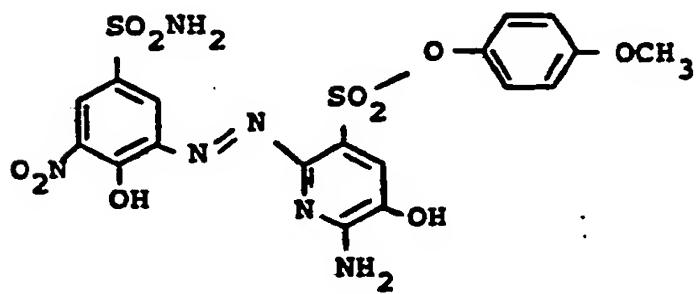
32)



33)



34)



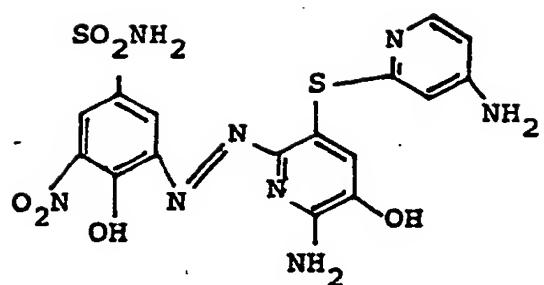
AG 1485-EP

RECORDED

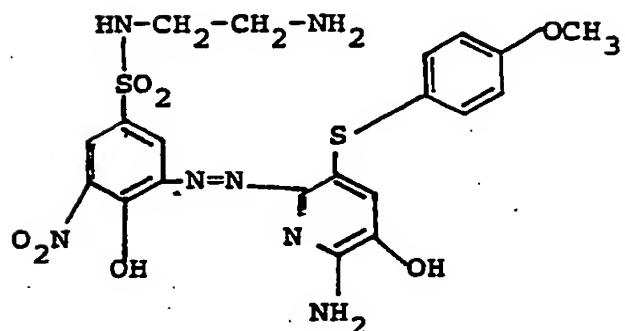
- 26 -

0141920

35)



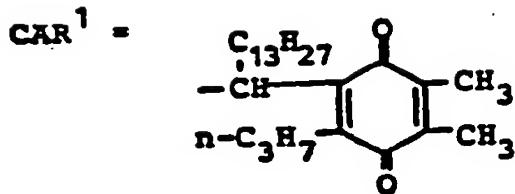
36)



AG 1485-EP

0141920

- 27 -



Bei den angegebenen Farbstoffen handelt es sich um diffusionsfähige Farbstoffe, die aus entsprechenden Farbab-

spaltern freigesetzt worden sind, um Modellfarbstoffe,

5 die durch bekannte präparative Verfahren ohne störende
Veränderung in Lichtechtheit und Absorption unter Bil-
dung von Farbabspaltern mit abspaltbaren Trägerresten
verknüpft werden können, oder um die Farbabspalter
selbst. Aus letzteren werden erfindungsgemäß bei der
10 Entwicklung bildmäßig die diffusionsfähigen Farbstoffe
freigesetzt.

Beispiele für erfindungsgemäße Farbabspalter sind im
folgenden aufgeführt.

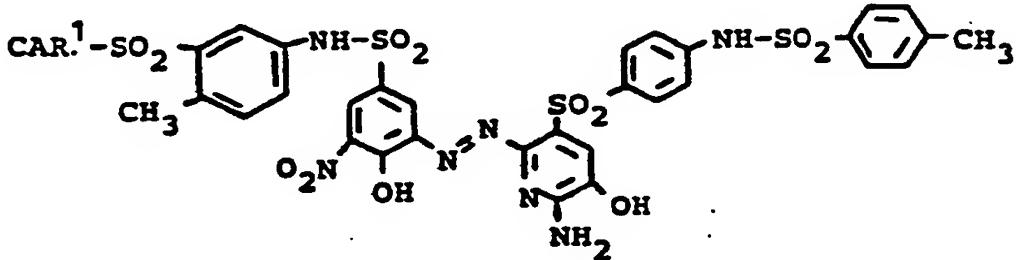
Farbabspalter 1 = Farbstoff 11 b

15 Farbabspalter 2 = Farbstoff 12 b

Farbabspalter 3 = Farbstoff 13 b

Farbabspalter 4 = Farbstoff 15 b

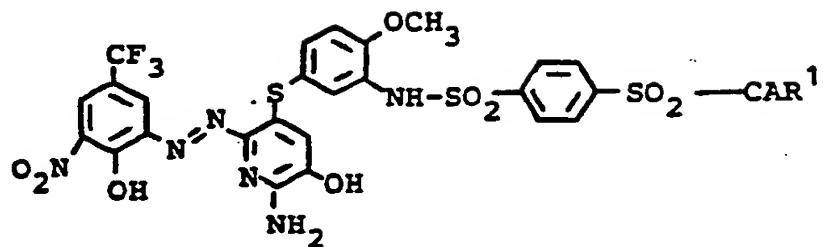
Farbabspalter 5



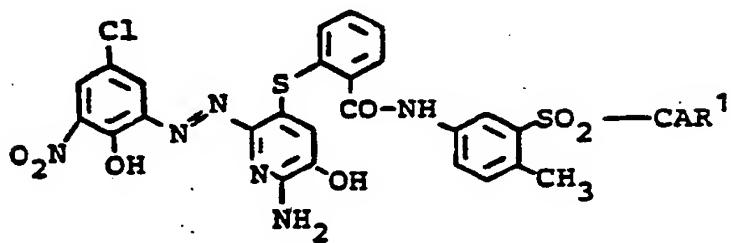
AG 1485-EP

0141920

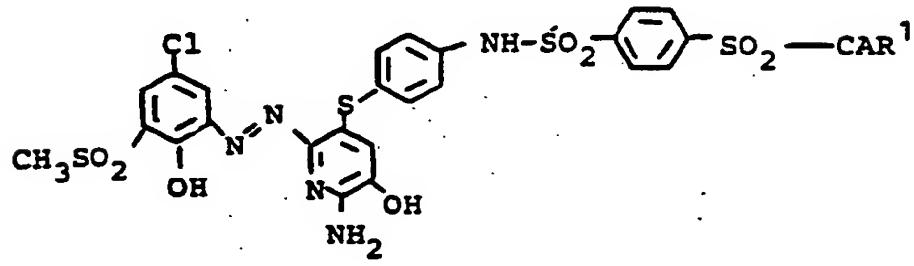
Farbabspalter 6



Farbabspalter 7



Farbabspalter 8



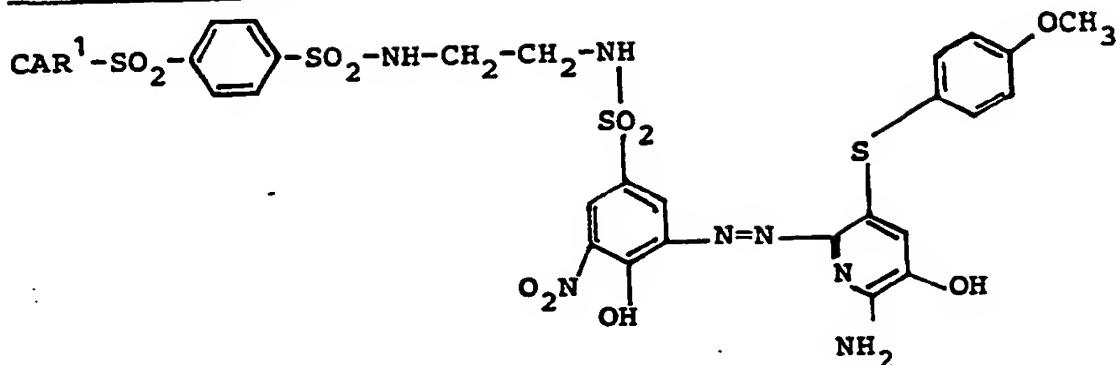
AG 1485-EP

Farbabspalte 9

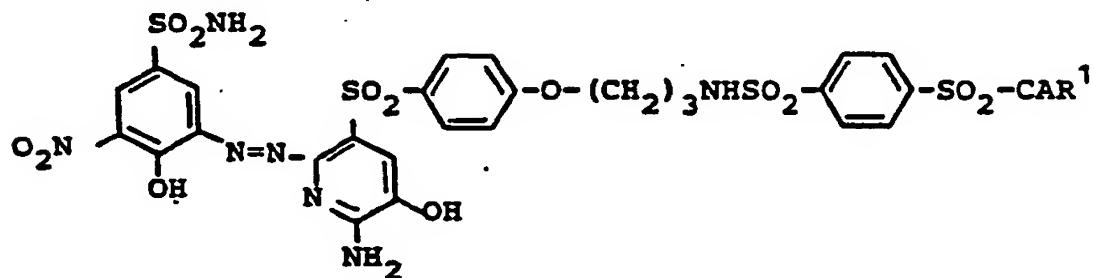
0141920

- 29 -

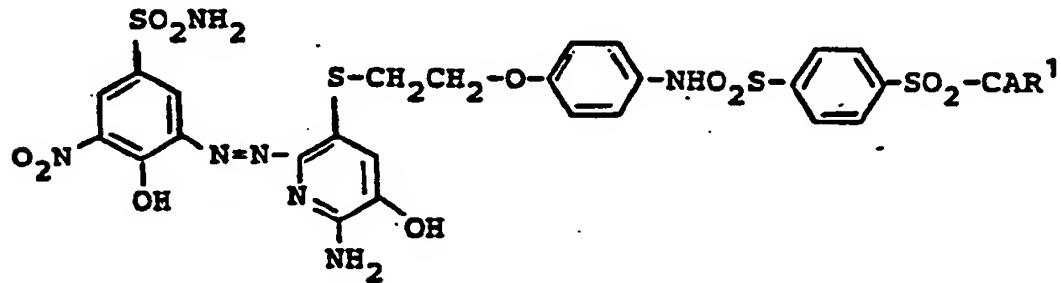
Farbabspalte 9



Farbabspalte 10

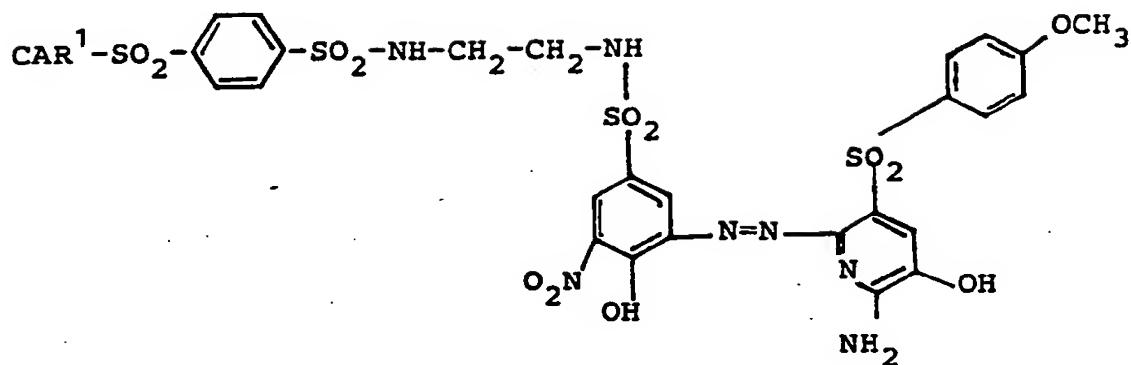


Farbabspalte 11



AG 1485-EP

Farbabspalter 12



Farbabspalter 13 = Farbstoff 25

Farbabspalter 14 = Farbstoff 26

5 Farbabspalter 15 = Farbstoff 27

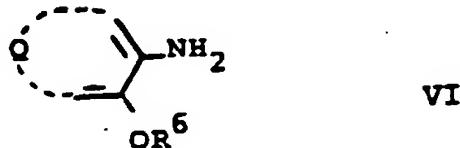
Farbabspalter 16 = Farbstoff 28

Farbabspalter 17 = Farbstoff 29

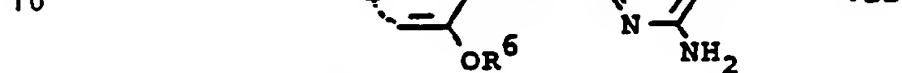
AG 1485-EP

0141920

Die Herstellung der Farbstoffe erfolgt in an sich bekannter Weise durch Kupplung diazotierter Amine der Formel VI



5 worin Q die angegebene Bedeutung hat und R⁶ für H, -SO₃H oder Acyl steht, in wäßrigem oder wäßrig organischem Medium mit halogenierten 2-Amino-pyridinolen-3-unter Bildung eines als Zwischenprodukt dienenden Farbstoffes der Formel VII



worin Q und R⁶ die angegebene Bedeutung haben und Hal für Cl oder Br steht.

Der als Zwischenprodukt in gewöhnlich sehr reiner Form anfallende Farbstoff wird in einem weiteren Reaktionsschritt entweder mit einer Thiolverbindung oder mit einer Sulfinsäure in Gegenwart einer Base zur Neutralisation des freigesetzten Halogenwasserstoffes umgesetzt.

20 Diese Reaktion ist bekannt und in DE-A-2 745 024 beschrieben.

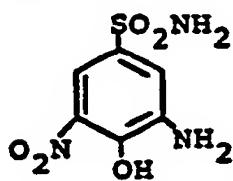
Des weiteren kann die Herstellung der Farbstoffe in bekannter Weise durch Kupplung eines diazotierten Amins der Formel VI auf ein 2-Amino-3-pyridinol-5-sulfonamid oder einen 2-Amino-3-pyridinol-5-sulfonsäurearylester erfolgen. Die 2-Amino-3-pyridinol-5-sulfonsäureamide sind z.B. bekannt aus US-A-4 395 477, US-A-4 195 994 und US-A-4 346 161. Ebenso sind dort auch einige der AG 1485-EP

0141920

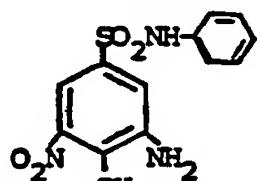
Farbstoffe und ihre Schwermetallkomplexe beschrieben.
Die Sulfonsäurederivate der Farbstoffe können auch
ausgehend von den entsprechenden Br-Farbstoffen herge-
stellt werden durch Austausch des Bromatoms gegen eine
5 Sulfonylgruppe wie beschrieben in DE-A 22 36 245, worauf
in bekannter Weise die entsprechenden Farbstoffsulfona-
mide und Farbstoffsulfonsäurearylester hergestellt werden
können.

Als Diazokomponenten geeignete Aminophenole ("Amin")
10 sind im folgenden angegeben.

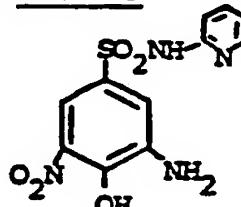
Amin 1



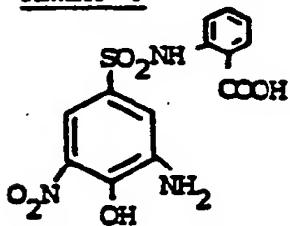
Amin 2



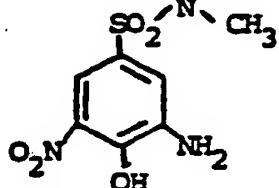
Amin 3



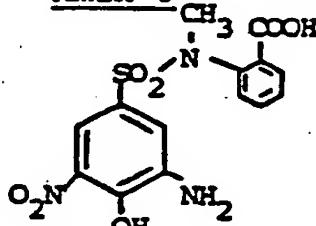
Amin 4



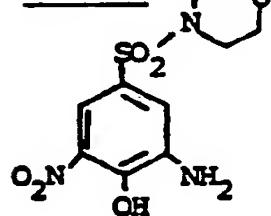
Amin 5



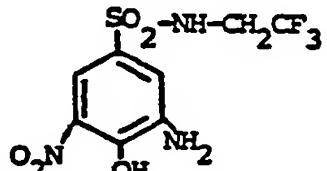
Amin 6



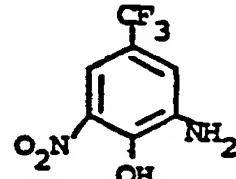
Amin 7



Amin 8



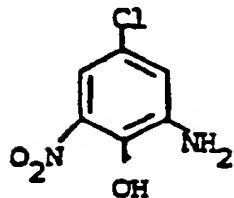
Amin 9



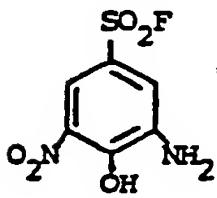
AG 1485-EP

0141920

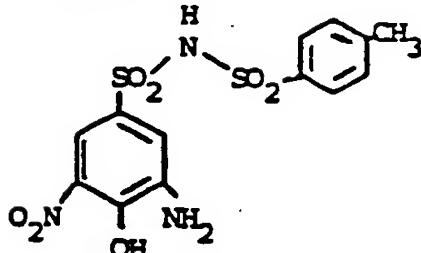
Amin 10



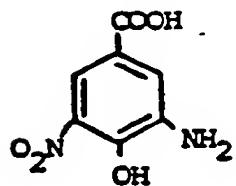
Amin 11



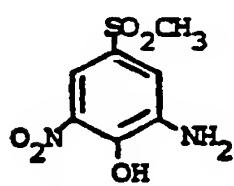
Amin 12



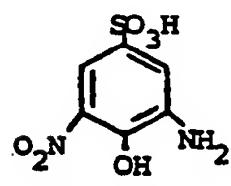
Amin 13



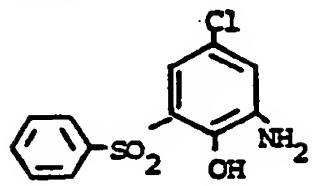
Amin 14



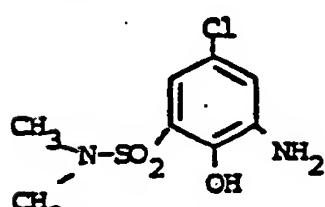
Amin 15



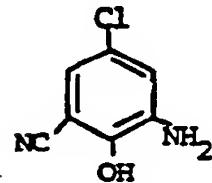
Amin 16



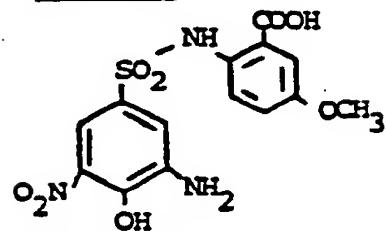
Amin 17



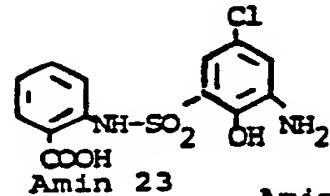
Amin 18



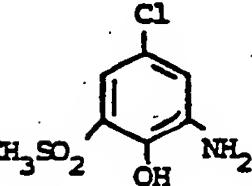
Amin 19



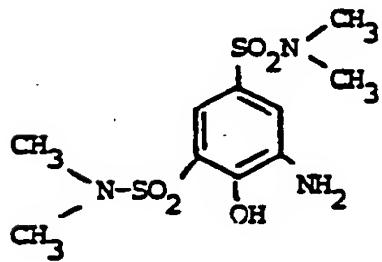
Amin 20



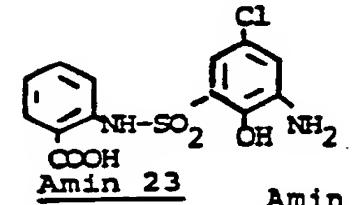
Amin 21



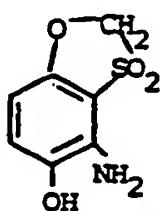
Amin 22



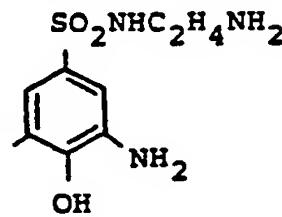
Amin 23



Amin 24



Amin 25



Wegen weiterer geeigneter Diazokomponenten wird auf DE-A-3 107 540 hing wiesen.

0141920

Geeignete Kupplungskomponenten sind z.B. 2-Amino-5-chlor-3-pyridinol und 2-Amino-5-brom-3-pyridinol, ebenso die entsprechenden in 4-Position durch Alkyl oder Aryl substituierten Pyridine. Eine Beschreibung der
5 Zugangswege zu diesen Verbindungen findet sich bei Mattern, Helv. Chim. Acta 60 (1977) Seiten 2062-2070. Weitere Literatur findet sich im Kapitel Pyridinols and Pyridones von Band 14 der Reihe Chemistry of Heterocyclic compounds; Pyridine and its Derivatives,
10 Supplement Pt. 3, Seite 597 ff.

Farbstoff 1

39,1 g 3-Amino-4-hydroxy-5-nitro-benzolsulfonsäureamidhydrochlorid werden in der Mischung aus 200 ml Wasser und 22 ml konzentrierter Salzsäure verrührt und bei
15 0° - 5°C mit der Lösung von 10,3 g Natriumnitrit in 20 ml Wasser diazotiert. Nach Zerstörung eines geringen Überschusses an salpetriger Säure mit Amidosulfonsäure gibt man die Suspension der gelben Diazoniumverbindung zu einer Lösung von 27,5 g 2-Amino-3-hydroxy-5-brompyridin in 200 ml Dimethylformamid und stellt mit 10 %iger Natronlauge einen pH-Wert von etwa 10 ein. Nach beendeter Kupplung wird mit verdünnter Salzsäure oder mit Essigsäure auf pH 6 - 7 gestellt und der Farbstoff abfiltriert. Nach dem gründlichen Waschen mit Wasser erhält man nach Trocknung 53 - 57 g Farbstoff 1
25 (λ_{max} 568 nm, gemessen in Methanol).

AG 1485-EP

0141920

Farbstoff 2

0,01 ml = 4,33 g Farbstoff 1 werden in 50 ml Dimethylformamid (DMF) verröhrt und mit 0,01 mol = 1,38 g gepulvertem Kaliumcarbonat sowie 0,01 ml = 1,1 g Thio-
5 phenol versetzt. Nach Erwärmung auf etwa 40°C ist der Austausch des Bromatoms gegen den Phenylthiorest innerhalb von etwa 10 min beendet. Das Ende der Reaktion kann gut im Dünnschichtchromatogramm festgestellt werden. Durch Zugabe von 100 ml Wasser sowie 50 ml 5 %iger
10 Kochsalzlösung wird das Umsetzungsprodukt ausgefüllt, abfiltriert und mit Wasser salzfrei gewaschen. Man erhält nach dem Trocknen 4,1 g Farbstoff 2 ($\lambda_{\text{max}} = 528 \text{ nm}$, gemessen in Methanol).

Farbstoff 5

15 0,01 mol Farbstoff 1 werden wie bei Farbstoff 2 beschrieben in DMF-Kaliumcarbonat mit 0,01 mol = 1,24 g Benzylmercaptan zur Umsetzung gebracht. Der Austausch des Bromatoms gegen den Benzylthioest erfolgt bereits nach 1 stündigem Rühren bei Raumtemperatur. Das Um-
20 setzungsprodukt wird mit 5 %iger Kochsalzlösung ausgefällt und abfiltriert. Nachdem Trocknen erhält man 4,5 g Farbstoff 5 ($\lambda_{\text{max}} = 590 \text{ nm}$, gemessen in Methanol).

AG 1485-EP

Farbstoff 4

Zu der Lösung von 0,01 mol Farbstoff 1 in 50 ml DMF gibt man 0,013 mol = 1,3 g Methansulfinsaures Natrium in Form einer etwa 50 %igen wässrigen Lösung und lässt 5 bei Raumtemperatur röhren. Der Austausch des Bromatoms wird im Dünnschichtchromatogramm verfolgt, er ist nach ca. 1 h beendet. Die Isolierung des Umsetzungsproduktes erfolgt wie bei Farbstoff 5. (λ_{max} = 588 nm, gemessen in Methanol).

10 Farbstoff 7

0,01 mol Farbstoff 1, 50 ml DMF und 0,015 mol = 2,46 g Benzolsulfinsaures Natrium in Form einer 70 %iger wässriger Paste werden 2 h bei Raumtemperatur verrührt. Nach Aussage des Dünnschichtchromatogramms ist die 15 Umsetzung dann beendet. Die Isolierung des Farbstoffs erfolgt wie bei Farbstoff 5. (λ_{max} = 558 nm; gemessen in Propanol/Wasser 1:1).

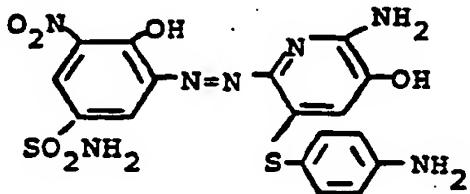
Farbstoff 8

0,04 mol = 17,32 g Farbstoff 1, 0,056 mol = 7,48 g 20 Amino-6-methoxy-benzolsulfinsäure, 0,056 mol = 7,73 g gepulvertes Kaliumcarbonat, 200 ml DMF und 5,6 ml Wasser werden 3 h bei 40°C verrührt. Nach Auswertung des Dünnschichtchromatogramms ist dann die Umsetzung beendet. Das Reaktionsgemisch wird mit verdünnter

Essigsäure auf pH 5 - 6 gestellt und mit 250 ml Wasser versetzt. Das ausgefällte Umsetzungsprodukt wird abfiltriert und mit Wasser salzfrei gewaschen. Nach dem Trocknen erhält man 20 g Farbstoff 8. ($\lambda_{\text{max}} = 510 \text{ nm}$,
5 gemessen in Methanol).

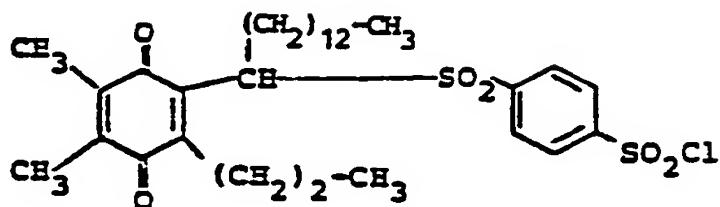
Farbstoff 11b (R⁵ = CAR¹)

Verwendet man anstelle des zur Herstellung von Farbstoff 2 eingesetzten Thiophenols zur Umsetzung mit dem Farbstoff 1 0,01 mol = 1,25 g 4-Aminothiophenol, so erhält
10 man als Umsetzungsprodukt 4,6 g Farbstoff der Konstitution



0,01 mol = 4,77 g dieses Farbstoffs werden in 100 ml absolutem Pyridin verrührt und im Verlaufe von 45 min.
15 mit 0,011 mol = 6,74 g CARRIER SULFOCHLORID versetzt. Es wird bei Raumtemperatur gerührt und die Umsetzung dünnenschichtchromatographisch verfolgt. Nach etwa 4 h ist die Umsetzung beendet. Mit 5 %iger Kochsalzlösung wird das Reaktionsprodukt ausgefällt, abfiltriert,
20 mit Wasser wiederholt gewaschen und dann getrocknet. Man erhält 9 g Farbstoff 11 b (=Farbabspalter 1 =). ($\lambda_{\text{max}} = 412 \text{ nm}$, gemessen in Methanol).

Das als Zwischenprodukt verwendete CARRIER SULFOCHLORID der folgenden Formel



wird wie folgt hergestellt:

5 20 g 2,3-Dimethyl-5-propyl-6-/⁻-(4-aminobenzol-sulfonyl)-tetradecyl-/benzochinon-1,4 werden in

100 ml Eisessig nach Zugabe von
10 ml konzentrierter Salzsäure bei 15°C mit
10 2,7 g Natriumnitrit diazotiert.
Man behandelt mit
0,5 g Amidosulfonsäure und trägt bei 10°C in eine
Lösung von
35 ml flüssigem SO₂ und
15 1,5 g Kupfer-II-chlorid in
100 ml Eisessig ein. Man erwärmt auf 20°C und röhrt
2 h nach.
Der mit
100 ml Wasser ausgefällte Feststoff wird abgesaugt,
20 neutral gewaschen, getrocknet und aus Ethyl-acetat/Hexan umkristallisiert. Ausbeute 20 g.

AG 1485-EP

Farbstoff 12 ($R^5 = CAR^1$)

0,01 mol = 5,39 g Farbstoff 8, 1,38 g gepulvertes Kaliumcarbonat und 100 ml trockenes Dimethylformamid werden ver
röhrt und im Verlaufe von 45 - 60 min mit 0,011 = 6,7 g
5 CARRIER SULFOCHLORID portionsweise versetzt. Die Aufar
beitung erfolgt nach 4-stündigem Rühren bei Raumtempera
tur wie bei Farbstoff 11b. Ausbeute 11 g Farbstoff 12b
(Farbabspalter). ($\lambda_{max} = 412$ nm; gemessen in Methanol).

Farbstoff 16

10 0,01 mol Farbstoff 1, 0,011 mol = 1,5 g gepulvertes Kali
umcarbonat, 0,011 mol = 1,22 g 2-Mercaptopyrimidin und
50 ml trockenes DMF werden 4 h bei Raumtemperatur ver
röhrt. Anschließend wird mit verdünnter Essigsäure auf
pH 5 - 6 gestellt und mit 200 ml Wasser versetzt. Das
15 ausgeschiedene Reaktionsprodukt wird abfiltriert, mit
Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 3,7 g Farb
stoff 16. ($\lambda_{max} = 540-570$ nm, gemessen in Methanol).

Farbstoff 35

Verwendet man anstelle von 2-Mercaptopyrimidin 0,011 mol =
20 1,4 g 2-Mercapto-4-aminopyrimidin und verfährt ansonsten
wie bei der Herstellung von Farbstoff 16 so erhält man
3,9 g Farbstoff 35.

0141920

Farbstoff 36

a) Diazokomponente (Amin 25)

276,5 g 2-Methyl-4-nitrobenzoxazol-6-sulfochlorid werden bei 80°C portionsweise in eine Mischung aus 1000 ml Ethylendionin und 300 ml Wasser eingerührt. Die Temperatur wurde anschließend noch 1 h gehalten. Am anderen Tag wird die dunkelrote Lösung im Vakuum eingeeengt und der Rückstand wird mit 500 ml 20 %iger NaOH 4 h bei 100°C gerührt. Nach dem Neutralisieren mit konzentrierter Salzsäure (pH 6) wird der ausgefallene rotgelbe Niederschlag abgesaugt und aus konzentrierter Salzsäure umgefällt.
Fp. 210°C

In analoger Weise können ausgehend von 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan oder Piperazin die entsprechenden Diazokomponenten hergestellt werden. Die erhaltenen Diazokomponenten können zu den entsprechenden Br-Farbstoffen umgesetzt werden wie nachstehend am Beispiel des Amin 25 erläutert.

b) Br-Farbstoff

20 8,0 g Amin 25 werden in 100 ml Wasser und 5 ml 40 %iger Natronlauge gelöst. Nach Zugabe von 2,0 g NaNO₂ gießt man die erhaltene dunkelrote Lösung unter Rühren auf eine Mischung von 100 g Eis und 65 ml konzentrierter Salzsäure.

AG 1485-EP

Nach 60 min wird mit Sodalösung der pH-Wert 2 eingestellt und das Rühren wird 2 h fortgesetzt. In der Lösung ist kein Nitrit mehr festzustellen.

5 In der Diazoniumsalzlösung werden 5,48 g 2-Amino-3-hydroxy-5-brompyridin, gelöst in 50 ml DMF und 50 ml Wasser zugefügt, worauf mit Sodalösung innerhalb 1 h der pH-Wert 7 eingestellt wurde. Man lässt über Nacht auskuppeln und filtriert den Br-Farbstoff ab.

c) Farbstoff 36

10 28,6 g Br-Farbstoff werden in 1000 ml DMF gelöst und nach Zugabe von 15 g K_2CO_3 bei Raumtemperatur mit 7,8 ml 4-Methoxythiophenol umgesetzt. Nach dem rasch vonstatten gehenden Br-Austausch (kontrolliert durch Dünnschichtchromatographie) werden bei pH 7 27,4 g Farbstoff 36
15 isoliert.

Farbabspalter 9

5,3 g Farbstoff 36 werden in 50 ml DMF gelöst und mit 1,8 ml Triethylamin versetzt. Innerhalb von 15 min werden bei Raumtemperatur 6,1 g CARRIER SULFOCHLORID zugefügt. Nach dem dünnschichtchromatografisch bestimmten Reaktionsende gibt man den Ansatz auf Eis/Salzsäure und isoliert den Farbstoff durch Absaugen. Nach Reinigung durch Chromatografie an Kieselgel mit CH_2Cl_2 /Methanol 10:1 als Laufmittel werden 5,8 g Farbabspalter 9 erhalten.

0141920

Farbabspalter 12

9,52 g des bei Farbstoff 36 beschriebenen br-Farbstoffes werden in 100 ml DMF gelöst und portionsweise mit 12,2 g CARRIER SULFOCHLORID versetzt. Anschließend werden 3,0 ml 5 Triethylamin so langsam zugetropft, daß die blaue Farbe eben bestehen bleibt. Nach 60 min wird der Ansatz auf Eis/Salzsäure gegeben und abgesaugt. 10,5 g des so erhaltenen Farbstoffes werden, gelöst in 50 ml DMF mit 1,8 g 4-Methoxybenzolsulfinsäure versetzt. Nun werden 10 1,4 g K_2CO_3 zugefügt. Nach erfolgter Umsetzung und Aufarbeitung werden 7,8 g Farbabspalter 12 erhalten.

AG 1485-EP

Die erfindungsgemäßen Farbabspalter werden beim Farb-diffusionsübertragungsverfahren in Zuordnung zu einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht einem farbfotografischen Aufzeichnungsmaterial einver-leibt. Bei monochromatischen Verfahren erhält ein sol-ches Aufzeichnungsmaterial mindestens eine, bei Ver-fahren zur Herstellung mehrfarbiger Bilder in der Re-gel mindestens drei lichtempfindliche Silberhalogenid-emulsionsschichten, im letzteren Fall mit unterschied-licher spektraler Empfindlichkeit, wobei erfindungsge-mäß mindestens einer dieser Schichten ein Farbabspalter gemäß Formel IV zugeordnet ist. Die Farbabspalter liefern bei der Entwicklung diffusionsfähige Farbstoffe, die nach Diffusion in eine Bildempfangsschicht mit Nickelionen zu blaugrünen Bildfarbstoffen komplexiert werden. Die Farbabspalter der Erfindung sind daher be-vorzugt einer rotempfindlichen Silberhalogenidemul-sionsschicht zugeordnet.

Unter "Zuordnung" und "zugeordnet" wird verstanden, daß die gegenseitige Anordnung von lichtempfindlicher Silber-halogenidemulsionsschicht und Farbabspalter von solcher Art ist, daß bei der Entwicklung eine Wechselwirkung zwischen ihnen möglich ist, die eine Freisetzung des diffusionsfähigen durch Nickelionen komplexierbaren Monoazofarbstoffes als Funktion der Entwicklung der Silberhalogenidemulsionsschicht zuläßt. Hierzu müssen das lichtempfindliche Silberhalogenid und der Farbab-spater nicht notwendigerweise in derselben Schicht vorliegen; sie können auch in benachbarten Schichten

0141920

untergebracht sein, die jeweils der gleichen Schichteinheit angehören.

Falls es sich bei den erfindungsgemäßen Farbabspaltern um reduzierbare, reduktiv spaltbare Verbindungen handelt, 5 die zweckmäßig gemeinsam mit ED-Verbindungen (oder deren Vorläufern, z.B. gemäß DE-A-30 06 268) verwendet werden, ist unter Zuordnung zu verstehen, daß die gegenseitige Anordnung von Silberhalogenidemulsion, ED-Verbindung bzw. 10 ED-Vorläuferverbindung und Farbabspalter von solcher Art ist, daß eine Wechselwirkung zwischen ihnen möglich ist, die eine bildmäßige Übereinstimmung zwischen dem gebildeten Silberbild und dem Verbrauch an ED-Verbindung einerseits sowie zwischen der nicht verbrauchten ED-Verbindung und dem Farbabspalter andererseits zuläßt, so. 15 daß in Übereinstimmung mit dem nicht entwickelten Silberhalogenid eine bildweise Verteilung von diffusionsfähigem Farbstoff erzeugt wird.

Obwohl für die Einarbeitung der erfindungsgemäßen Farbabspalter die verschiedensten Methoden in Frage kommen, 20 hat es sich als günstig erwiesen, die Farbabspalter der vorliegenden Erfindung in Form von Emulgaten unter Verwendung von sogenannten Ölbildnern in die Schichten einzubringen. Insbesondere bei Verwendung von reduzierbaren, reduktiv spaltbaren Farbabspaltern in Kombination 25 mit ED-Verbindungen bietet dies den Vorteil, daß Farbabspalter und ED-Verbindungen in Form eines gemeinsamen Emulgates in besonders engen funktionellen Kontakt gebracht werden können. Geeignete Ölbildner sind bei-

AG 1485-EP

spielsweise beschrieben in US-A-2 322 027,
DE-A-1 772 192, DE-A-2 042 659 und DE-A-2 049 689. Die
optimalen Mengen des einzuarbeitenden Farbabspalters
und gegebenenfalls der ED-Verbindung können durch ein-
5 fache routinemäßige Tests ermittelt werden. Der Farb-
abspalter der vorliegenden Erfindung wird beispiels-
weise in Mengen von 0,05 - 0,2 mol und die ED-Verbin-
dung, falls vorhanden, in Mengen von 0,1 - 0,6 mol
pro mol Silberhalogenid verwendet.

10 Die Entwicklung des bildmäßig belichteten erfindungs-
gemäßem farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials wird
durch Behandlung mit einer wäßrig-alkalischen, gege-
benenfalls hochviskosen Entwicklerlösung eingeleitet.
Die für die Entwicklung erforderlichen Hilfsentwickler-
15 verbindungen sind entweder in der Entwicklerlösung
enthalten oder können ganz oder teilweise auch in ei-
ner oder mehreren Schichten des erfindungsgemäßem
farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials enthalten
sein. Bei der Entwicklung werden aus den Farbabspal-
20 tern bildmäßig diffusionsfähige Farbstoffe freige-
setzt und auf eine Bildempfangsschicht übertragen,
die entweder integraler Bestandteil des erfindungs-
gemäßem farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials
ist oder sich mit jenem zumindest während der Ent-
wicklungszeit in Kontakt befindet. Die Bildempfangs-
25 schicht kann demnach auf dem gleichen Schichtträger
angeordnet sein wie das lichtempfindliche Element
oder auf einem separaten Schichtträger. Sie besteht
im wesentlichen aus einem Bindemittel, das Beizmittel

für die Festlegung der aus den nicht-diffundierenden Farbabspaltern freigesetzten diffusionsfähigen Farbstoffe enthält. Als Beizmittel für anionische Farbstoffe dienen vorzugsweise langkettige quaternäre Ammonium- oder Phosphoniumverbindungen; z.B. solche, wie sie beschrieben sind in US-A-3 271 147 und US-A-3 271 148. Ferner können auch bestimmte Metallsalze und deren Hydroxide, die mit den sauren Farbstoffen schwerlösliche Verbindungen bilden, verwandt werden. Weiterhin sind hier auch polymere Beizmittel zu erwähnen, wie etwa solche, die in DE-A-23 15 304, DE-A-26 31 521 oder DE-A-29 41 818 beschrieben sind. Die Farbstoffbeizmittel sind in der Beizmittelschicht in einem der üblichen hydrophilen Bindemittel dispergiert, z.B. in Gelatine, Polyvinylpyrrolidon, ganz oder partiell hydrolysierten Celluloseestern. Selbstverständlich können auch manche Bindemittel als Beizmittel fungieren, z.B. Polymerisate von stickstoffhaltigen quaternären Basen, wie etwa von 2-Methyl-4-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, 1-Vinylimidazol, wie beispielsweise beschrieben in US-A- 2 484 430. Weitere brauchbare beizende Bindemittel sind beispielsweise Guanylhydrazone derivate von Alkylvinylketonpolymerisaten, wie beispielsweise beschrieben in der US-A-2 882 156, oder Guanylhydrazone derivate von Acylstyrol-polymerisaten, wie beispielsweise beschrieben in DE-A-20 09 498. Im allgemeinen wird man jedoch den zuletzt genannten beizenden Bindemitteln andere Bindemittel, z.B. Gelatine, zusetzen.

0141920

Darüber hinaus kann im vorliegenden Fall die Bildempfangsschicht oder eine hierzu benachbarte Schicht Schwermetallionen, insbesondere Nickelionen enthalten, die mit den eindiffundierenden Monoazofarbstoffen der 5 Erfindung die entsprechenden Azofarbstoff-Metall-Komplexe bilden mit den erwähnten vorteilhaften Eigenschaften hinsichtlich Absorption und Stabilität. Die Nickelionen können in der Bildempfangsschicht in komplex gebundener Form vorliegen, z.B. gebunden an bestimmte Polymerisate wie etwa beschrieben in Research 10 Disclosure 18 534 (Sept. 1979) oder in DE-A-30 02 287 und DE-A-31 05 777. Es ist aber auch möglich die Azofarbstoff-Metall-Komplexe nach erfolgter Diffusion in der Bildempfangsschicht dadurch zu erzeugen, daß die 15 Bildempfangsschicht mit der darin entstandenen bildmäßigen Verteilung an erfundungsgemäßen Farbstoffen mit einer Lösung eines Salzes eines der genannten Schwermetalle behandelt wird. Auch die bei der Entwicklung in Zuordnung zu den ursprünglich lichtempfindlichen 20 Schichten bildmäßig (als Negativ zu dem Übertragsbild) zurückbleibenden Farbabspalter können durch Behandlung mit Nickelionen in die entsprechenden Azofarbstoff-Metall-Komplexe überführt werden ("retained image"). In jedem Fall besteht das mit dem erfundungsgemäßen farbfotografischen Material erzeugte Farbbild 25 aus einer bildmäßigen Verteilung von Nickelkomplexen, der erfundungsgemäßen Farbabspalter oder der daraus freigesetzten Azofarbstoffe sowie gegebenenfalls weiterer Farbstoffe, die im letzteren Fall in der Bild-

empfangsschicht mittels der darin enthaltenen Beizmittel festgelegt sind.

Sofern die Bildempfangsschicht auch nach vollendeter Entwicklung in Schichtkontakt mit dem lichtempfindlichen Element verbleibt, befindet sich zwischen ihnen in der Regel eine alkalidurchlässige pigmenthaltige lichtreflektierende Bindemittelschicht, die der optischen Trennung zwischen Negativ und Positiv und als ästhetisch ansprechender Bildhintergrund für das übertragene Farbbild dient. Eine solche lichtreflektierende Schicht kann in bekannter Weise bereits in dem lichtempfindlichen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterial vorgebildet sein oder aber in ebenfalls bekannter Weise erst bei der Entwicklung erzeugt werden. Falls die Bildempfangsschicht zwischen Schichtträger und lichtempfindlichem Element angeordnet ist und von letzterem durch eine vorgebildete lichtreflektierende Schicht getrennt ist, muß entweder der Schichtträger transparent sein, so daß das erzeugte Farübertragsbild durch ihn hindurch betrachtet werden kann, oder das lichtempfindliche Element muß mitsamt der lichtreflektierenden Schicht von der Bildempfangsschicht entfernt werden, um letztere freizulegen. Die Bildempfangsschicht kann aber auch als oberste Schicht in einem integralen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterial vorhanden sein, in welch letzterem Fall die Belichtung zweckmäßigerweise durch den transparenten Schichtträger vorgenommen wird.

0141920

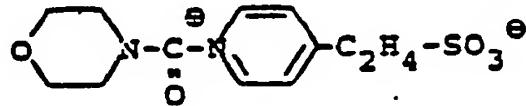
Beispiel 1

Erfindungsgemäße Farbstoffe werden hinsichtlich der spektralen Daten und der Lichtechtheit mit Farbstoffen des Standes der Technik verglichen, und zwar werden in 5 der folgenden Tabelle jeweils die Absorptionsmaximumwellenlänge (λ_{max}) und die auf die Hauptabsorption bezogene prozentuale gelbe Nebendichte (ND_{gb}) und purpurne Nebendichte (ND_{pp}) der Nickelkomplexe angegeben, sowie 10 die prozentuale Farbabdichteabnahme bei Bestrahlung im Xenotestgerät.

Bildempfangsblatt

Ein Bildempfangsblatt wurde hergestellt, indem auf einen beidseitig mit Polyethylen beschichteten und mit einer Haftschicht versehenen Papierträger folgende Schichten 15 aufgetragen wurden. Die Angaben beziehen sich auf 1m^2 .

1. Eine Beizschicht mit 6 g eines Polyurethans gemäß Beispiel 3 aus DE-A-26 31 521 und 5 g Gelatine.
2. Eine Härtungsschicht mit 0,1 g Gelatine und 0,15 g Soforthärtungsmittel



20

AG 1485

0141920

Je 1 Streifen des erhaltenen Bildempfangsmaterials wurde in eine 0,03-molare mit 2 % Natriumhydroxid alkalisch eingestellte Farbstofflösung eingetaucht und zu einer Dichte von 1,2-1,5 (gemessen am Reflektionsdensitometer RD 514/Macbeth hinter Rotfilter) eingefärbt.

Es wurden die in der folgenden Tabelle aufgeführten Farbstoffe verwendet.

Nach beendeter Tauchbehandlung wurden die Proben mit demineralisiertem Wasser gespült und durch Eintauchen in 2 %ige Nickelacetatlösung metallisiert.

Alle Proben wurden danach unter fließendem Wasser gespült, mit einer 2 %igen Bernsteinsäure-pufferlösung (pH 6) nachbehandelt und getrocknet.

Die verschiedenen Farbstreifen wurden halbseitig abgedeckt und mit Xenonlicht bestrahlt ($4,8 \cdot 10^6$ lx.h). Die prozentuale Dichtabnahme $\frac{D}{D_0}$ ist der folgenden Tabelle zu entnehmen.

AG 1485-EP

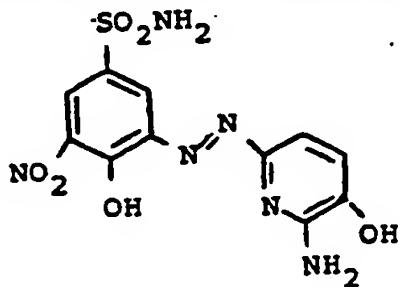
0141920

Tabelle

Farbstoff	λ_{max} (nm)	ND _{gb} (%)	ND _{pp} (%)	$\frac{\Delta D}{D_0}$ %
2	660	17	30	-13
3	665	19	31	-11
4	656	14	30	-16
5	668	18	35	<u>±</u> 0
6	665	19	35	-14
7	660	16	31	-13
8	655	23	36	-12
9	665	27	37	-6
14	668	21	34	-7
16	655	20	35	-10
17	666	19	31	-14
20	664	20	30	-4
31	538	19	33	-10
32	662	20	31	-11
<hr/>				
A	631	24	48	-11
B	650	20	38	-30
C	648	23	38	-40
D	668	35	38	-38
E	644	19	31	-38

Nicht erfindungsgemäße Vergleichsfarbstoffe

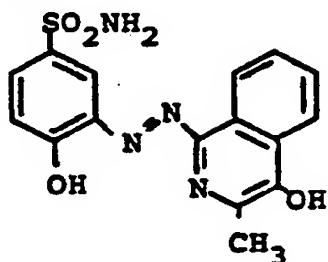
Farbstoff A (= DE-A-31 07 540, Farbstoff 2)



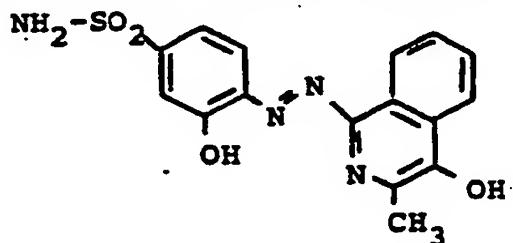
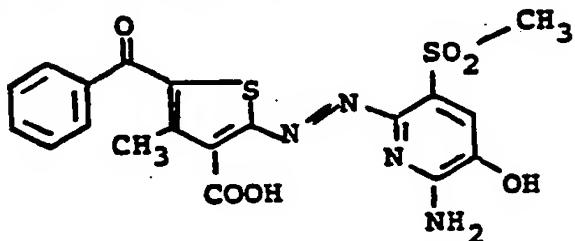
AG 1485-EP

Farbstoff B (= Farbstoff 1)

Farbstoff C (= DE-A-27 40 719, Farbstoff aus Farbabspalter 26)



5 **Farbstoff D (= DE-A-31 07 540, Farbstoff D)**

**Farbstoff E (= US 4.346.161)**

Die Tabelle zeigt deutlich die Überlegenheit der erfundungsgemäßen Farbstoffe in Bezug auf die Blau-grün-Nuance der Nickelkomplexe und das ausgezeichnete, den Aminopyridinolazophenolen der DE-A-31 07 540 gleichwertige, in Einzelfällen sogar überlegene Lichtechtheitsniveau.

Beispiel 2

Lichtempfindliches Element 1

(nicht erfindungsgemäß)

Auf einen beidseitig mit Polyethylen beschichteten Papierträger wurden nacheinander folgende Schichten aufgetragen.
Alle Angaben beziehen sich auf 1 m³.

1. Eine rotsensibilisierte Silberbromidjodidemulsionschicht (Silberauftrag entsprechend 0,97 g AgNO₃) mit 0,35 g des nicht erfindungsgemäßen Farbstoffes F (Farbabspalter 1 aus DE-A-31 07 540), 0,22 g ED-Verbindung 6 (Verbindung 4 der DE-A-30 06 268), 0,55 g Palmitinsäurediethylamid und 1,15 g Gelatine.
2. Eine Schutzschicht mit 0,6 g Monoacetylierungsprodukt von 4-Methyl-4-hydroxymethylphenidon und 0,6 g Gelatine.
3. Eine Härtungsschicht mit 0,1 g Gelatine und 0,12 g des in Beispiel 1 angegebenen Soforthärtungsmittels.

Lichtempfindliche Elemente 2 bis 4

(erfindungsgemäß)

Die lichtempfindlichen Elemente 2 bis 4 unterscheiden sich von Element 1 durch Ersatz des Farbstoffes F durch:

Lichtempf. Element 2: 0,42 g Farbstoff 11

Lichtempf. Element 3: 0,44 g Farbstoff 24

Lichtempf. Element 4: 0,45 g Farbstoff 12

Je ein 30 x 35 cm großer Streifen der lichtempfindlichen
5 Elemente 1 bis 4 wurden bildmäßig durch einen Vorlaufkeil
belichtet, gemeinsam mit je einem gleich großen Streifen
von Bildempfangsblatt gemäß Beispiel 1 mit einer Behand-
lungslösung der nachfolgend angegebenen Zusammensetzung
getränkt und schichtseitig zusammengepreßt:

10 Behandlungslösung: 912 g Wasser
40 g Kaliumhydroxid
3 g Kaliumbromid
25 g 2,2-Methylpropylpropan-1,3-diol
20 g 1,4-Cyclohexan-1,4-dimethanol

15 Nach einer Kontaktzeit von 2 min wurden die Blätter
voneinander getrennt und das jeweilige Bildempfangsblatt
nach Abspülen mit demineralisiertem Wasser 2 min in eine
2 %-ige wäßrige Lösung von Nickelacetat eingetaucht. An-
schließend wurden die Bildempfangsblätter 5 min ge-
wässert und getrocknet.
20

Die erhaltenen Daten sind in der nachfolgenden Tabelle
zusammengefaßt:

AG 1485-EP

0141920

Lichtempf. Element	Farbab- spalter (Farbstoff)	λ_{max} (nm)	D_{min} (R)	D_{max} (R)	D_{max} (G)	D_{max} (B)	ΔD $\frac{D_{\text{max}}}{D_{\text{o}}}$
1 (nicht er- findungsgemäß)	F (DE-OS 31 07 540)	640	0,14	1,80	0,70 (38%)	0,45 (25%)	-17 %
2 (erfindungsgemäß)	11	660	0,19	1,90	0,60 (31%)	0,42 (22%)	-20 %
3 (erfindungsgemäß)	24	665	0,16	1,60	0,51 (32%)	0,38 (24%)	-25 %
4 (erfindungsgemäß)	12	655	0,14	1,65	0,59 (36%)	0,38 (23%)	-22 %
							- 55 -

In der Tabelle bedeuten:

- D_{max} (R) die Maximaldichte hinter Rotfilter (Macbeth RD 514)
- D_{max} (G) die Maximaldichte hinter Grünenfilter
- D_{max} (B) die Maximaldichte hinter Blaufilter

Die Relation D_{max} (G) / D_{max} (R) ergibt die Nebendichte, angegeben in % der Dichte hinter Rotfilter

ΔD

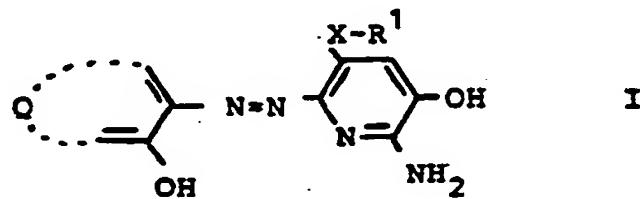
D_0 bedeutet den prozentualen Dichterückgang nach Belichtung über 72 Stunden im Xenotestgerät, gemessen bei Dichte 1,0.

Aus den Ergebnissen ist klar zu ersehen, daß die Ni-Komplexe der erfindungsgemäßen Farbstoffe ohne störenden Verlust an Lichtechtheit klarere bg-Nuancen ergeben als der Ni-Komplex des Standes der Technik. Die aus dem Verhältnis $D_{max}(G)/D_{max}(R)$ bzw. $D_{max}(B)/D_{max}(R)$ zu erreichenden gelb- bzw. purpur-Nebendichten liegen in allen 3 Fällen niedriger als beim Ni-Komplex des Standes der Technik.

AG 1485-EP

Patentansprüche

1. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial für die Herstellung farbiger Bilder nach dem Farbdiffusionsübertragungsverfahren, das zugeordnet zu mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht eine nicht diffundierende fargebende Verbindung enthält, aus der unter den Bedingungen der alkalischen Entwicklung als Funktion der Entwicklung der Silberhalogenidemulsionsschicht ein diffusionsfähiger durch Metallionen komplexierbarer 6-Arylazo-2-amino-3-pyridinolfarbstoff freigesetzt wird, dadurch gekennzeichnet, daß der 6-Arylazo-2-amino-3-pyridinolfarbstoff der folgenden Formel I entspricht:



worin bedeuten

Q den zur Vervollständigung einer gegebenenfalls substituierten Phenyl- oder Naphthylgruppe erforderlichen Rest;

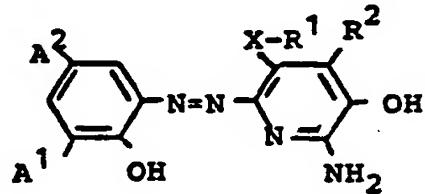
20 X $-S-$, $-SO_2-$, $-SO_2-NR^0-$ oder $-SO_2-O-$, wobei im Zweifelsfall die Sulfonylgruppe an den Pyridinolring gebunden ist;

R^0 Wasserstoff oder Alkyl;

¹
5 einen aliphatischen, araliphatischen oder carbocyclisch oder heterocyclisch aromatischen Rest mit der Maßgabe daß, wenn X die Gruppe $-\text{SO}_2\text{-O-}$ bedeutet, R¹ nur Aryl sein kann, oder falls X die Gruppe $-\text{SO}_2\text{-NR}^{\circ}-$ bedeutet, auch Wasserstoff.

2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der 6-Arylazo-2-amino-3-pyridinolfarbstoff der folgenden Formel II entspricht:

10



II

15

worin bedeuten

X $-\text{S-}$, $-\text{SO}_2\text{-}$, oder $\text{SO}_2\text{-NR}^{\circ}-$ oder $-\text{SO}_2\text{-O-}$, wobei im Zweifelsfall die Sulfonylgruppe an den Pyridinolring gebunden ist;

R^o

Wasserstoff oder Alkyl;

20

R¹

einen aliphatischen, araliphatischen oder carbocyclisch oder heterocyclisch aromatischen Rest mit der Maßgabe daß, wenn X die Gruppe $-\text{SO}_2\text{-O-}$ bedeutet, R¹ nur Aryl sein kann, oder falls X die Gruppe $-\text{SO}_2\text{-NR}^{\circ}-$ bedeutet, auch Wasserstoff

AG 1485-EP

R²

Wasserstoff, Halogen oder einen Substituenten mit Elektronenakzeptoreigenschaften;

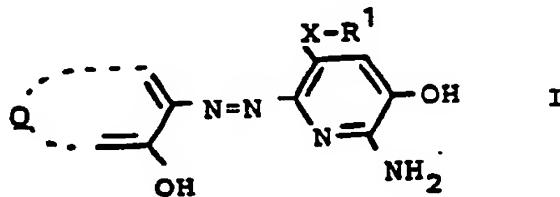
A¹

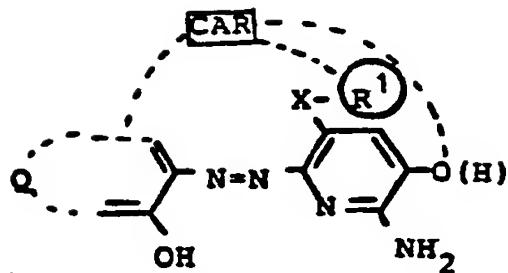
und A² Substituenten mit Elektronenakzeptoreigenschaften.

5 3. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel II A¹ für einen vergleichsweise starken Elektronenakzeptor und A² für einen vergleichsweise schwächeren Elektronenakzeptor steht.

10 4. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel II A¹ für -NO₂, -CN oder -SO₂-R³ und A² für Halogen, -SO₂-R⁴, -CF₃ oder COOH steht, wobei R³ und R⁴ -OH, Amino, Alkyl oder Aryl bedeuten.

15 5. Fotografisch hergestelltes Farbbild, bestehend aus einer auf einem Schichtträger angeordneten bildmäßigen Verteilung eines blaugrünen Farbstoffes, dadurch gekennzeichnet, daß der blaugrüne Farbstoff ein Nickelkomplex eines Monoazofarbstoffes der Formel I oder eines Farbabspalters der Formel IV ist.





worin bedeuten

Q den zur Vervollständigung einer gegebenenfalls
5 substituierten Phenyl- oder Naphthylgruppe er-
forderlichen Rest;

X $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{SO}_2\text{-NR}^\circ-$ oder $-\text{SO}_2\text{-O-}$, wobei
im Zweifelsfall die Sulfonylgruppe an den
Pyridinolring gebunden ist;

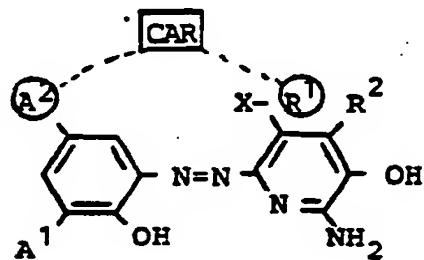
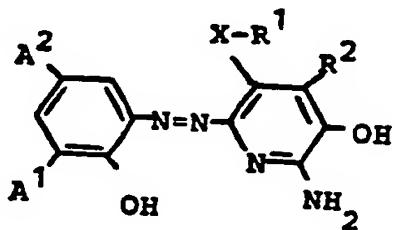
R^o Wasserstoff oder Alkyl;

10 R¹ einen aliphatischen, araliphatischen oder
carbocyclisch oder heterocyclisch aromatischen
Rest mit der Maßgabe daß, wenn X die Gruppe
 $-\text{SO}_2\text{-O-}$ bedeutet, R¹ nur Aryl sein kann,
oder falls X die Gruppe $-\text{SO}_2\text{-NR}^\circ$ bedeutet,
15 auch Wasserstoff;

CAR einen mindestens einen Ballastrest enthalten-
den redoxaktiven Trägerrest,
und wobei die gestrichelten Linien mögliche Ver-
knüpfungsstellen kennzeichnen.

6. Farbbild nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet,
daß der blaugrüne Farbstoff ein Nickelkomplex
eines Monoazofarbstoffes der Formel II oder eines
Farbabspalters der Formel V ist

5



worin bedeuten

X $-S-$, $-SO_2-$, $-SO_2-NR^O-$ oder $-SO_2-O-$, wobei
im Zweifelsfall die Sulfonylgruppe an
den Pyridinolring gebunden ist;

10

R^O Wasserstoff oder Alkyl;

R^1 einen aliphatischen, araliphatischen oder
carbocyclisch oder heterocyclisch aroma-

tischen Rest mit der Maßgabe daß, wenn X die Gruppe $-SO_2-O-$ bedeutet, R^1 nur Aryl sein kann,

5

oder falls X die Gruppe $-SO_2-NR^0-$ bedeutet, auch Wasserstoff;

R^2 Wasserstoff, Halogen oder einen Substituenten mit Elektronenakzeptoreigenschaften;

A^1 und A^2 Substituenten mit Elektronenakzeptoreigenschaften;

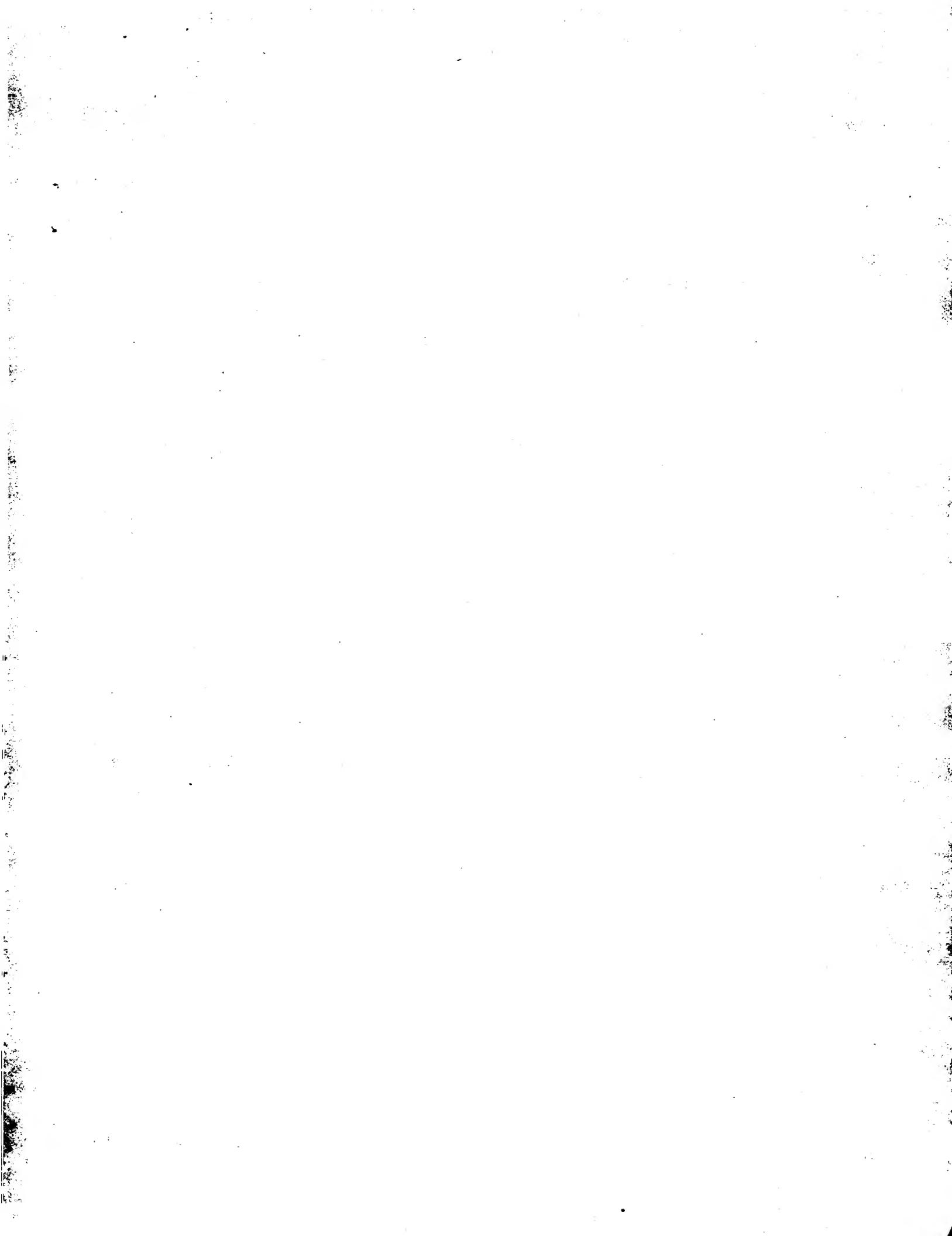
10

CAR einen mindestens einen Ballastrest enthaltenden redoxaktiven Trägerrest,

und wobei die gestrichelten Linien mögliche Verknüpfungsstellen bedeuten.

15

7. Farbbild nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß in den Formeln II und V A^1 für einen vergleichsweise starken Elektronenakzeptor und A^2 für einen vergleichsweise schwächeren Elektronenakzeptor steht.





Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 141 920

A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 84109292.7

(51) Int. Cl.⁴: G 03 C 5/54
C 09 B 29/00

(22) Anmeldetag: 06.08.84

(30) Priorität: 18.08.83 DE 3329774
12.10.83 DE 3337118

(71) Anmelder: AGFA-GEVAERT Aktiengesellschaft
D-5090 Leverkusen 1(DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.05.85 Patentblatt 85/21

(72) Erfinder: Bergthaller, Peter, Dr.
Leuchter Gemark 5a
D-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)

(88) Veröffentlichungstag des später
veröffentlichten Recherchenberichts: 21.08.85

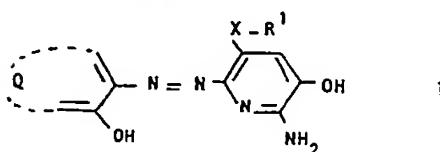
(72) Erfinder: Wolfrum, Gerhard, Dr.
Domblick 17
D-5090 Leverkusen 3(DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB LI

(72) Erfinder: Heidenreich, Holger, Dr.
Andreas-Gryphius-Strasse 22
D-5000 Köln 80(DE)

(54) Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit Farbabspaltern, die mit Metallionen chelatisierbare
6-Arylazo-2-amino-3-pyridinolfarbstoffe freisetzen, und ein Farbbild mit einer bildmässigen Verteilung von
Nickelkomplexen der Farbstoffe.

(57) Farbstoffe der Formel I werden bei Farbdiffusionsüber-
tragungsverfahren bildmäßig aus entsprechenden Farbab-
spaltern freigesetzt. Sie bilden mit Nickelionen lichteche
blaugrüne Farbstoff-Metall-Komplexe mit günstigen spektra-
len Eigenschaften:



worin bedeuten

Q den zur Vervollständigung einer gegebenenfalls sub-
stituierten Phenyl- oder Naphthylgruppe erforderlichen Rest;
X - S-, -SO₂-, -SO₂-NR⁰- oder -SO₂-O-;
R⁰ H oder Alkyl;

R¹ einen aliphatischen, araliphatischen oder carbocy-
lisch oder heterocyclisch aromatischen Rest oder falls X die
Gruppe -SO₂-NR⁰- bedeutet, Wasserstoff.

EP 0 141 920 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0141920

Nummer der Anmeldung

EP 84 10 9292

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
A, D	DE-A-2 740 719 (KODAK) * Seite 43, Verbindung 15; Ansprüche *	1-7	G 03 C 5/54 C 09 B 29/00
A, D	US-A-4 204 870 (CHAPMAN u.a.) * Tabelle 3; Ansprüche *	1-7	
A	EP-A-0 045 633 (KODAK)		
A	US-A-4 346 161 (KRUTAK u.a.)		

			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl. 4)
			G 03 C C 09 B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 25-04-1985		Prüfer AMAND J.R.P.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze			
E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			